



Escola Politècnica Superior
d'Enginyeria de Vilanova i la Geltrú

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

TREBALL FINAL DE GRAU

TÍTOL:	ESTUDI D'APLICABILITAT DE L'EQUACIÓ D'ESTAT DE SOAVE-BWR PER A DETERMINAR PROPIETATS TERMODINÀMIQUES DE FLUIDS REFRIGERANTS PURS.
AUTORA:	ALBA MARGALEF ESCORCIA
ESPECIALITAT:	GRAU EN ENGINYERIA MECÀNICA.
ESCOLA:	ESCOLA POLITÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA DE VILANOVA I LA GELTRÚ
DIRECTOR:	Dr. JAUME MIQUEL MASALLES
DEPARTAMENT:	MECÀNICA DE FLUIDS (729)
DATA:	30 DE GENER DE 2019

Aquest Treball té en compte aspectes mediambientals: ■ Sí ☐ No

TREBALL FINAL DE GRAU

RESUM

Donada la importància dels refrigerants en la indústria és essencial a l'hora de la utilització dels mateixos en qualsevol sistema o equipament, el poder disposar de mètodes de predicció del seu comportament en qualsevol estat que es trobi. Obtenint una predicció més acurada, aquesta aporta seleccionar el fluid de la forma més precisa per a la seva utilització.

En els anys 1995 i 1999 Giorgio Soave va publicar respectivament dues equacions d'estat, modificacions de l'equació d'estat de Benedict-Webb-Rubin (BWR, 1940) que són aplicables a hidrocarburs, fraccions de petroli i substàncies lleugeres (N_2 , O_2 , H_2O , CO , CO_2 , etc.). En aquest TFG es tracta d'estudiar l'aplicabilitat de la versió de l'equació d'estat Soave-BWR de l'any 1999 per a determinar propietats termodinàmiques de fluids refrigerants purs (23 refrigerants purs).

Per a l'estudi de l'aplicabilitat de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) a refrigerants purs s'ha elaborat un full de càlcul MS-Excel per a cercar la pressió de saturació, el volum de vapor saturat, el volum de líquid saturat, l'entalpia de vaporització i l'entropia de vaporització en base al càlculs fets amb l'equació d'estat. S'han comparat els resultats de les propietats termodinàmiques predites per cada refrigerant (emprant l'equació d'estat Soave-BWR, 1999) respecte als valors experimentals donats en el web del NIST i en la base de dades REFPROP 9.1 i s'han presentat els resultats en forma de taules i gràfics. A la vegada, per l'equació d'estat de Soave-BWR (1999), també s'ha fet un full de càlcul MS-Excel per a cercar la densitat i el volum específic (i el factor de compressibilitat) d'un fluid refrigerant pur en fase líquida, fase vapor, fase gas i fluid supercrític. S'han comparat els resultats de les prediccions amb l'equació d'estat respecte als valors experimentals donats en el web del NIST i en la base de dades REFPROP 9.1 i s'han presentat els resultats en forma de taules.

Originàriament s'havia plantejat el TFG fent únicament l'estudi amb la forma generalitzada de l'equació d'estat de Soave-BWR (1999), però cal destacar que durant el procés de realització del TFG s'han inclòs objectius que inicialment no s'havien contemplat, com són:

- L'optimització de cadascun dels paràmetres de l'equació estudiada (Soave-BWR, 1999) per cadascun dels fluids seleccionats. Per a dur a terme aquest objectiu s'ha desenvolupat un full de càlcul MS-Excel que pren com a base el full MS-Excel de les propietats de saturació desenvolupat per l'equació d'estat Soave-BWR, 1999.
- L'estudi del comportament de l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) i l'optimització de la mateixa en quan el seu paràmetre " F o κ " per als fluids refrigerants purs seleccionats. Determinació de les propietats de saturació (pressió de saturació, volum específic del líquid i vapor saturat, entalpia de vaporització i entropia de saturació) amb l'equació de Peng-Robinson (1976), emprant un full de càlcul MS-Excel desenvolupat anteriorment en el departament [33].
- L'estudi de les equacions d'estat considerades en aquest TFG: Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999) originals i les equacions d'estat optimitzades en les zones del líquid subrefredat, vapor sobreescalfat, fase líquida i fluid supercrític per a cadascun dels 23 refrigerants purs escollits.

- La comparativa del comportament, en els 23 refrigerants purs seleccionats, de les equacions d'estat originals estudiades (Peng-Robinson, 1976 i Soave-BWR, 1999), amb les seves versions optimitzades.

Les conclusions principals de l'estudi han estat:

- En l'estudi comparatiu de les equacions d'estat originals, en quan a la capacitat de predicció de les propietats de saturació ha mostrat que l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson dona una millor predicció general respecte a l'equació d'estat Soave-BWR (1999).
- La diferència més significativa en la predicció de les propietats de saturació entre l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) i l'equació d'estat de Soave-BWR (1999) originals ve donada en el resultat obtingut en la propietat del volum de líquid saturat, ja que és la propietat amb menys error respecte a les dades experimentals en l'equació Soave-BWR (1999) i l'error més elevat en l'equació d'estat Peng-Robinson (1976).
- A partir de l'optimització del paràmetre "F" s'ha extret que en l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) no té cap efecte de millora en la predicció tant de les propietats de saturació com del volum específic en les diferents fases (líquida, vapor, gas i fluid supercrític). En canvi, en el cas de l'optimització de paràmetres (7 o 8 paràmetres) en l'equació d'estat Soave-BWR (1999) hi ha una millora en la capacitat de predicció de les propietats de saturació, no obstant l'efecte de l'optimització de paràmetres en la predicció del volum específic en les diferents fases no aporta cap canvi significatiu.
- L'equació d'estat amb major capacitat de predicció de les propietats termodinàmiques de saturació (pressió de saturació, volum de vapor saturat, volum de líquid saturat, entalpia de vaporització i entropia de vaporització) ha estat l'equació Soave-BWR (1999) amb l'optimització de paràmetres.
- En l'estudi de les equacions en les zones de líquid, vapor, gas i fluid supercrític s'ha donat que l'equació Soave-BWR (1999) dona una millor capacitat de predicció en la fase líquida i fluid supercrític respecte els resultats obtinguts per l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) que són les zones on s'obtenen els errors més elevats respecte a les dades experimentals.
- Equació amb més capacitat de predicció de la densitat i el volum específic per les fases líquida, vapor, gas i fluid supercrític és l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats.

PARAULES CLAU

FLUID REFRIGERANT PUR	PRESSIÓ DE SATURACIÓ
EQUACIÓ D'ESTAT TIPUS VIRIAL	VOLUM DE VAPOR SATURAT
EQUACIÓ D'ESTAT SOAVE-BENEDICT-WEBB-RUBIN (1999)	VOLUM DE LÍQUID SATURAT
EQUACIÓ D'ESTAT PENG-ROBINSON (1976)	ENTALPIA I ENTROPIA DE VAPORITZACIÓ
PROPIETATS TERMODINÀMIQUES	LÍQUID SUBREFREDAT, VAPOR SOBREESCALFAT, GAS, FLUID SUPERCRÍTIC

FINAL GRADE PROJECT

ABSTRACT

Given the importance of refrigerants in the industry is essential when it is used in any system or equipment, be able to have methods of predicting their behavior in any state that is found. Obtaining a more accurate prediction, it provides the fluid in the most accurate way to be used.

In the years 1995 and 1999 Giorgio Soave published two equations of state respectively, modifications of the state equation of Benedict-Webb-Rubin (BWR, 1940) that are applicable to hydrocarbons, fractions of petroleum and light substances (N_2 , O_2 , H_2O , CO , CO_2 , etc.). In this Final Project is to study the applicability of the version of the BWR-Soave equation of state 1999 to determine thermodynamic properties of pure refrigerant fluids (23 pure refrigerants).

For the study of the applicability of the Soave-BWR state equation (1999) to pure refrigerants, a MS-Excel spreadsheet has been compiled to find the saturation pressure, the volume of saturated vapor, the volume of saturated liquid, the enthalpy of vaporization and the entropy of vaporization based on the calculations made with the state equation. The results of the thermodynamic properties predicted for each refrigerant (using the Soave-BWR state equation, 1999) have been compared with respect to the experimental values given in the NIST web site and in the REFPROP 9.1 database and have been presented the results in the form of tables and graphs. At the same time, for the Soave-BWR state equation (1999), an MS-Excel spreadsheet has also been done to find the density and the specific volume (and the compressibility factor) of a pure coolant fluid, vapor phase, gas phase and supercritical fluid. The results of the predictions with the state equation have been compared with respect to the experimental values given in the NIST website and in the REFPROP 9.1 database and the results have been presented in the form of tables.

Originally, the TFG had been considered by only doing the study with the widespread form of the Soave-BWR state equation (1999), but it should be noted that during the TFG process objectives have been included that were initially not They had contemplated, since they are:

- The optimization of each of the parameters of the studied equation (Soave-BWR, 1999) for each of the selected fluids. To accomplish this goal, an MS-Excel spreadsheet has been developed, based on the MS-Excel sheet of the saturation properties developed by the Soave-BWR state equation, 1999.
- The study of the behavior of the Peng-Robinson (1976) cubic state equation and the optimization of the same its parameter " $F_o \kappa$ " for selected refrigerant fluids. Determination of the properties of saturation (saturation pressure, specific volume of the liquid and saturated vapor, enthalpy of vaporization and entropy of saturation) with the equation of Peng-Robinson (1976), using an MS-Excel spreadsheet developed previously in the department [35].
- The study of the state equations considered in this TFG: Peng-Robinson (1976) and Soave-BWR (1999) original and optimized state equations in the areas of the sub-cooled liquid, overheated vapor, liquid phase and supercritical fluid for each of the 23 selected pure refrigerants.
- A comparison of the behavior in the 23 pure refrigerants selected, the equations studied original state (Peng-Robinson and Soave-BWR 1976, 1999), with its optimized versions.

The main conclusions of the study were:

- In the comparative study of the original state equations, when the ability to predict saturation properties has shown that the Peng-Robinson cubic equation gives a better overall prediction relative to the state equation of Soave-BWR (1999).
- The most significant difference in the prediction of the saturation properties between the Peng-Robinson (1976) cubic state equation and the original Soave-BWR (1999) state equation is given in the result obtained on the property of the volume of saturated fluid, since it is the property with less error compared to the experimental data in the Soave-BWR equation (1999) and the highest error in the Peng-Robinson state equation (1976).
- From the optimization of the parameter "F" it has been learned that in the Peng-Robinson (1976) state equation it has no effect on the prediction of both the saturation properties and the specific volume in the Different phases (liquid, vapor, gas and supercritical fluid). On the other hand, in the case of parameter optimization (7 or 8 parameters) in the Soave-BWR state equation (1999) there is an improvement in the prediction capacity of the saturation properties, the effect of optimizing parameters in the prediction of the specific volume in the different phases does not bring any significant change.
- The state equation with the highest prediction capacity of the thermodynamic properties of saturation (saturation pressure, saturated vapor volume, saturated liquid volume, vaporization enthalpy and vaporization entropy) has been the Soave-BWR equation (1999) with the optimization of parameters.
- In the study of equations in the areas of liquid, vapor, gas and supercritical fluid, the soave Soave-BWR (1999) has been given a better prediction capacity in the liquid phase and supercritical fluid compared to the results obtained for the Peng-Robinson state equation (1976) which are the areas where the highest errors are obtained from experimental data.
- The equation with the highest prediction capacity of the density and the specific volume for the liquid, vapor, gas and supercritical fluid phases is the Soave-BWR state equation (1999) with 8 optimized parameters.

KEYWORDS

PURE REFRIGERANT FLUID	SATURATION PRESSURE
VIRIAL TYPE EQUATION OF STATE	SATURATED VAPOR VOLUME
SOAVE-BENEDICT-WEBB-RUBIN (1999) EQUATION OF STATE	SATURATED LIQUID VOLUME
PENG-ROBINSON (1976) EQUATION OF STATE	ENTHALPY AND ENTROPY OF VAPORIZATION
THERMODYNAMIC PROPERTIES	SUBCOOLED LIQUID, OVERHEATED VAPOR, GAS, SUPERCRITICAL FLUID

ÍNDEX MEMÒRIA

1. INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS DEL PROJECTE.....	3
1.1. Introducció i objectius del projecte.....	3
1.2. Objectius del projecte	3
1.2.1. Objectiu general	3
1.2.2. Objectius particulars	4
1.3. Distribució temporal.....	5
2. GENERALITATS I CLASSIFICACIÓ DE LES EQUACIONS D'ESTAT	9
2.1. Què és una equació d'estat?	9
2.2. Resum històric de les equacions d'estat.....	9
Gas Ideal	9
Equació de Van der Waals (1873)	10
Equació Virial (1901)	11
Equació de Benedict-Webb-Rubin (BWR, 1940)	11
Equació d'estat cúbica Redlich Kwong (1949)	12
Equació d'estat cúbica Soave-Redlich-Kwong (SRK, 1972)	12
Equació d'estat cúbica de Peng-Robinson (PR, 1976)	13
2.3. Classificació de les equacions d'estat	13
2.4. Propietats de saturació.....	15
2.5. Diagrames d'estat	16
2.5.1. Fases en un diagrama d'estat P-v-T	16
2.5.2. Fases en un diagrama d'estat P-v	16
2.5.3. Fases en un diagrama d'estat P-T	17
2.6. Interpretació física de les solucions d'una equació d'estat cúbica en un diagrama P-v ..	18
2.7. Interpretació física de les solucions d'una equació d'estat tipus BWR en un diagrama P-p	20
3. EQUACIÓ D'ESTAT BWR I LA SEVA EVOLUCIÓ. INTERÈS ACTUAL D'AQUESTES EQUACIONS D'ESTAT BWR.....	27
3.1. Evolució de l'equació d'estat BWR.....	27
Equació d'estat Virial	27
Equació d'estat Beattie-Bridgeman (1928).....	28
Equació d'estat Benedict-Webb-Rubin (1940)	28
Equació d'estat Bender (1970).....	29
Equació d'estat de Jacobsen i Stewart (1973)	30

Equació d'estat BWR-Starling (1973)	30
Equació de Benedict-Webb-Rubin generalitzada per Lee-Kesler (1975)	32
Equació d'estat Soave-BWR (1995 i 1999)	34
3.2. Interès actual de les equacions d'estat tipus BWR	35
4. FLUIDS REFRIGERANTS PURS ESTUDIATS EN EL TREBALL	39
4.1. Fluids purs refrigerants estudiats en el TFG i paràmetres caracteritzadors	39
4.2. Aplicacions dels refrigerants estudiats en el TFG.....	40
5. ESTUDI DE L'EQUACIÓ D'ESTAT CÚBICA DE PENG-ROBINSON (1976) PER A DETERMINAR PROPIETATS TERMODINÀMIQUES DE FLUIDS REFRIGERANTS PURS	45
5.1. Formulació matemàtica de l'equació d'estat cúbica de Peng-Robinson (1976).....	45
5.2. Càlcul de les propietats termodinàmiques P_s , v_v^s i v_L^s amb l'equació d'estat cúbica de Peng-Robinson (1976) fixada una temperatura T	48
5.3. Optimització dels paràmetres de l'equació cúbica d'estat Peng-Robinson (1976) amb l'eina Solver de MS-Excel.....	52
5.4. Estudi de la pressió de saturació (P_s), volum de vapor saturat (v_v^s) i volum de líquid saturat (v_L^s)	54
5.4.1. Estudi del fluid R134a	54
5.4.2. Estudi del fluid R744	56
5.5. Estudi de l'entalpia (Δh_v) i entropia de vaporització (Δs_v)	61
5.5.1. Estudi del fluid R125	62
5.5.2. Estudi del fluid R1234yf	64
5.6. Taules dels resultats de les propietats termodinàmiques dels fluids estudiats i valor del paràmetre per l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson	66
6. ESTUDI DE L'EQUACIÓ D'ESTAT DE SOAVE-BWR (1999) PER A DETERMINAR PROPIETATS TERMODINÀMIQUES DE FLUIDS REFRIGERANTS PURS	73
6.1. Formulació matemàtica de l'equació d'estat Soave-BWR (1999).....	73
6.2. Càlcul de pressió de saturació (P_s), volum de vapor saturat (v_v^s) i volum de líquid saturat (v_L^s) amb l'equació d'estat Soave-BWR (1999) fixada una temperatura T	76
6.3.- Optimització dels paràmetres de l'equació Soave-BWR (1999) amb l'eina Solver de MS-Excel.	82
6.4. Estudi de la pressió de saturació (P_s), volum de vapor saturat (v_v^s) i volum de líquid saturat (v_L^s)	83
6.4.1. Estudi del fluid R116	83
6.4.2. Estudi del fluid R236ea	86
6.5. Estudi de l'entalpia (Δh_v) i entropia de vaporització (Δs_v)	90
6.5.1. Estudi del fluid R41	90

6.5.2. Estudi del fluid R1150	92
6.6. Taules dels resultats de les propietats termodinàmiques dels fluids estudiats i els valors dels paràmetres de l'equació.	95
7. ESTUDI COMPARATIU DE L'EQUACIÓ D'ESTAT CÚBICA PENG-ROBINSON (1976) I L'EQUACIÓ D'ESTAT SOAVE-BWR (1999) EN LES VERSIONS ORIGINALS I OPTIMITZADES.....	104
7.1. Estudi de la pressió de saturació (P_s), volum de vapor saturat (v_v^s) i volum de líquid saturat (v_L^s)	104
7.1.1. Estudi del fluid R717	104
7.1.2. Estudi del fluid R1234ze(E).....	106
7.2. Estudi de l'entalpia (Δh_v) i entropia de vaporització (Δs_v)	109
7.2.1. Estudi del fluid R14	109
7.2.2. Estudi del fluid R600a	111
7.3. Resultats globals de l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) i l'equació d'estat Soave-BWR (1999) i les cinc propietats termodinàmiques (P_s , v_v^s , v_L^s , Δh_v i Δs_v). Conclusions de l'estudi	114
8. ESTUDI DE LES EQUACIONS D'ESTAT CÚBICA PENG-ROBINSON (1976) I SOAVE-BWR (1999) EN LA ZONA DEL LÍQUID SUB-REFREDAT, VAPOR SOBREESCALFAT, FASE GAS I FLUID SUPERCRÍTIC	119
8.1. Introducció.....	119
8.2. Estudi de l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) amb paràmetre original i optimitzat en la zona del líquid sub-refredat, vapor sobreescalfat, fase gas i fluid supercrític	120
8.2.1. Estudi del fluid R143a	122
8.2.2. Estudi del fluid R365mfc	123
8.2.3. Taules dels resultats en la zona de líquid sub-refredat, vapor sobreescalfat, fase gas i fluid supercrític dels fluids estudiats per l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre original i optimitzat	125
8.3. Estudi de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals i optimitzats en la zona del líquid sub-refredat, vapor sobreescalfat, fase gas i fluid supercrític.....	128
8.3.1. Estudi del fluid R245fa	129
8.3.2. Estudi del fluid RE-143a	131
8.3.3. Taules dels resultats en la zona de líquid sub-refredat, vapor sobreescalfat, fase gas i fluid supercrític dels fluids estudiats per l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals i optimitzats	134
8.4. Taules dels resultats globals de l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) i l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en les diverses zones (líquid sub-refredat, vapor sobreescalfat, fase gas i fluid supercrític). Conclusions de l'estudi.	138

9. ASPECTES MEDIAMBIENTALS DELS FLUIDS REFRIGERANTS ESTUDIATS	143
9.1. Introducció i antecedents.	143
9. 2 Efectes i conseqüències dels refrigerants en el medi ambient.	144
9.2.1. Esgotament de l'ozó	144
9.2.3. Escalfament Global.	145
9. 3 Classificació dels refrigerants.....	145
9.4. Normativa i seguretat dels fluids refrigerants.	146
9.5. Dades mediambientals dels 23 refrigerants purs escollits.	150
9.6. Els refrigerants en els pròxims anys	150
10. CONCLUSIONS I TREBALL FUTUR	155
10.1. Conclusions	155
10.2. Aspectes remarcables i aportacions del treball	158
10.3. Treball futur	158
11. BIBLIOGRAFIA.....	163
11.1. Llibres.....	163
11.2. Articles de revistes científiques o tècniques.....	163
11.3. Normativa i reglamentació	164
11.4. Treballs de fi de grau	164
11.5. Apunts docents	165
11.6. Pàgines web (Webgrafia).....	165

ANNEXOS

Annex A.1.- Alguns conceptes bàsics de termodinàmica

Annex A.2.- Característiques de les funcions d'estat i propietats matemàtiques de les derivades parcials.

Annex A.3.- Equacions fonamentals de la termodinàmica i relacions de Maxwell.

Annex A.4.- Concepte de fugacitat i coeficient de fugacitat. Equilibri líquid-vapor en una substància pura.

Annex A.5.-Equació d'estat cúbica de Peng-Robinson (1976)

Annex A.6.- Equació d'estat Soave-BWR (1995) i Equació d'estat Soave-BWR (1999)

Annex A.7.- Solució analítica d'una equació cúbica

Annex A.8.- Valors inicials de Z i Ψ en el líquid saturat (Equació Rackett) i el vapor saturat (Correlació generalitzada de Pitzer)

Annex A.9.- Mètode de Brent. Càlcul del màxim i mínim de la isoterma de l'equació d'estat de Soave-BWR (1999).

Annex A.10.- Mètode de Newton-Raphson pel càlcul d'arrels d'una funció no-lineal d'una variable.

Annex A.11.- Mètode de Newton-Raphson combinat amb bisecció pel càlcul d'arrels d'una funció no lineal d'una variable.

Annex A.12.-Càlcul de canvis d'entalpia i canvis d'entropia en les substàncies reals fent ús d'equacions d'estat.

Annex A.13.-Expressions de les discrepàncies d'entalpia i entropia amb equacions d'estat.

Annex A.14.-Entalpies i entropies absolutes d'una substància fent ús d'equacions d'estat

Annex A.15.- Full de càlcul Excel SBWR-EOS i programa Matlab Soave-BWR_1999 realitzats per l'enginyer Dr. Manuel Cerpa

Annex A.16.- Recull de fulls de càlcul Excel desenvolupats i emprats en aquest TFG.

Annex A.17.- RSIF-2011 – Reglament de Seguretat per Instal·lacions Frigorífiques

Annex A.18.- Recull dels principals articles tècnics usats en aquest TFG

ÍNDIX DE FIGURES

Figura 2.1.- Classificació de les variants de les equacions d'estat amb la selecció d'equacions per cada grup [11].	14
Figura 2.2.- Diagrama d'estat tridimensional (superfície P-v-T) d'una substància pura [36].	17
Figura 2.3 - Diagrama d'estat P-v d'una substància pura [36]	17
Figura 2.4.- Diagrama d'estat P-T d'una substància pura considerant la zona fluid supercrític (Adaptat de [3]).	18
Figura 2.5.- Interpretació física de les solucions d'una equació d'estat cúbica Van der Waals en el volum específic (v) en un diagrama P-v [36].	19
Figura 2.6.- Diagrama pressió-densitat del comportament d'una substància pura [14]	19
Figura 2.7.- Representació del comportament de les isoterms en el diagrama pressió-densitat d'una equació d'estat tipus BWR [14]	22
Figura 2.8.- El problema de múltiples arrels per la densitat especificades la T i P, utilitzant l'exemple de l'equació d'estat del CO ₂ de Span i Wanger (1996), comparada amb l'equació cúbica de Peng-Robinson (1976). El significat dels nombres romans s'explica en el text [*].	23
Figura 2.9.- Determinació de la recerca d'interval de les arrels de la densitat trobades per l'algoritme. (A) Isoterma amb una sola arrel de densitat i (B) Isoterma amb múltiples arrels de densitat per una P i T donades [*].	23
Figura 5.1.- Esquema de càlcul de la pressió de saturació P_s i els volums de vapor i líquid saturat v_v^s i v_L^s d'un fluid pur a una temperatura T en base a l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) [4]	49
Figura 5.2.- Iteració 1 del càlcul de la Pressió de saturació (P_s) del fluid R-1234ze(E) a una temperatura T=267,5 K en base a l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) en la seva versió original.	51
Figura 5.3.- Iteració 2 del càlcul de la Pressió de saturació (P_s) del fluid R-1234ze(E) a una temperatura T=267,5 K en base a l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) en la seva versió original.	52
Figura 5.4.- Iteració 3 del càlcul de la Pressió de saturació (P_s) del fluid R-1234ze(E) a una temperatura T=267,5 K en base a l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) en la seva versió original	52
Figura 5.5.- Finestra de configuració dels paràmetres del Solver i la finestra d'opcions de l'eina Solver.	54
Figura 6.1.- Esquema de càlcul de la pressió de saturació P_s i la densitat de líquid i vapor saturat ρ_L^s i ρ_V^s d'un fluid pur a una temperatura (T) en base a l'equació d'estat Soave-BWR (1999).	77
Figura 6.2.- Càlcul de la Pressió de saturació inicial a partir de l'equació Ambrose-Walton (P_s) del fluid R-245fa a una temperatura T=310 K en base a l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original.	79
Figura 6.3.- Iteració 1 del càlcul de la Pressió de saturació (P_s) del fluid R-245fa a una temperatura T=310 K en base a l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original. Càlcul de Ψ_i tant pel vapor saturat com pel líquid saturat.	79
Figura 6.4.- Iteració 2 del càlcul de la Pressió de saturació (P_s) del fluid R-245fa a una temperatura T=310 K en base a l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original.	80
Figura 6.5.- Iteració 3 del càlcul de la Pressió de saturació (P_s) del fluid R-245fa a una temperatura T=310 K en base a l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original.	80
Figura 6.6.- Iteració 4 del càlcul de la Pressió de saturació (P_s) del fluid R-245fa a una temperatura T=310 K en base a l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original.	81
Figura 6.7.- Iteració 5 del càlcul de la Pressió de saturació (P_s) del fluid R-245fa a una temperatura T=310 K en base a l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original.	81
Figura 6.8.- Finestra de configuració dels paràmetres del Solver i la finestra d'opcions de l'eina Solver.	83
Figura 8.1.- Llegenda emprada en les taules en aquest apartat i utilitzades en els fulls de càlculs MS-Excel.	120
Figura 8.2.- Esquema per identificar les fases en les equacions cúbiques en base a la pressió de saturació.	121
Figura 8.3.- Esquema per identificar les fases en les equacions cúbiques en base a la fugacitat.	121

Figura 8.4.- Esquema per identificar les fases en l'equació d'estat Soave-BWR(1999).	129
Figura 9.1.- Història dels refrigerants des de la primera producció a l'any 1834 fins a l'actualitat [29].	144
Figura 9.2.- Explicació de l'efecte hivernacle.	145
Figura 9.3.- Propietats del "refrigerant perfecte" respecte les tres dimensions de la Sostenibilitat [30]	152

ÍNDIX DE TAULES

Taula 3.1.- Taula de valors dels paràmetres pel càlcul dels valors generalitzats de l'equació d'estat BWR-Starling (1973).....	32
Taula 3.2.-Taula de valors dels paràmetres definits segons “fluid simple” o “fluid de referència” de l'equació d'estat BWR generalitzada per Lee-Kesler (1975).....	33
Taula 4.1.- Taula descriptiva amb els 23 fluids seleccionats per a estudiar al TFG i els seus paràmetres caracteritzadors	39
Taula 4.2.- Taula descriptiva de les característiques i aplicacions de les 23 substàncies escollides per l'estudi en aquest TFG classificades en famílies de refrigerants.....	42
Taula 5.1.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Peng-Robinson amb F original i F optimitzat del TFG en la predicció de la pressió de saturació pel fluid R-134a, respecte a les dades del NIST.	56
Taula 5.2.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Peng-Robinson amb F original i F optimitzat del TFG en la predicció del volum del vapor saturat pel fluid R-744, respecte a les dades del NIST.	59
Taula 5.3.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Peng-Robinson amb F original i F optimitzat del TFG en la predicció del volum del líquid saturat pel fluid R-744, respecte a les dades del NIST.....	61
Taula 5.4.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Peng-Robinson amb F original i F optimitzat del TFG en la predicció de l'entalpia de vaporització pel fluid R-125, respecte a les dades del NIST.	64
Taula 5.5.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Peng-Robinson amb F original i F optimitzat del TFG en la predicció de l'entropia de vaporització pel fluid R-1234yf, respecte a les dades del NIST.....	66
Taula 5.6.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Peng-Robinson (1976) a l'hora de predir les propietats de saturació pels 23 refrigerants purs escollits amb el paràmetre $\kappa=F$ original i optimitzat respecte a les dades experimentals del NIST i el valor del paràmetre en els dos casos estudiats.	68
Taula 6.1.- Restriccions utilitzades pels paràmetres per l'optimització (límits de càlcul)	82
Taula 6.2.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres original i l'optimització de 7 i 8 paràmetres del TFG en la predicció de la pressió de saturació pel fluid R-116, respecte a les dades del NIST.	85
Taula 6.3.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres original i l'optimització de 7 i 8 paràmetres del TFG en la predicció del volum de vapor saturat pel fluid R-236ea, respecte a les dades del NIST.	88
Taula 6.4.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres original i l'optimització de 7 i 8 paràmetres del TFG en la predicció del volum de líquid saturat pel fluid R-236ea, respecte a les dades del NIST.	90
Taula 6.5.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres original i l'optimització de 7 i 8 paràmetres del TFG en la predicció de l'entalpia de vaporització pel fluid R-41, respecte a les dades del NIST.	92
Taula 6.6.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals i l'optimització de 7 i 8 paràmetres del TFG en la predicció l'entropia de vaporització pel fluid R-1150, respecte a les dades del NIST.	94
Taula 6.7.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les propietats de saturació pels 23 refrigerants purs escollits amb els paràmetres originals i l'optimització per a 7 i 8 paràmetres i el valor respecte a les dades experimentals del NIST.	98
Taula 6.8.- Resultats dels 8 paràmetres obtinguts en el full de càlcul MS-Excel pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació d'estat Soave BWR (1999) i la mitjana global per la versió original de l'equació .	99
Taula 6.9.- Resultats dels 8 paràmetres obtinguts en el full de càlcul MS-Excel pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació d'estat Soave BWR (1999) i la mitjana global per l'optimització de 7 paràmetres (b1, b2, d1, d2, e1, e2 i e3).....	100.

Taula 6.10.- Resultats dels 8 paràmetres obtinguts en el full de càlcul MS-Excel pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació d'estat Soave BWR (1999) i la mitjana global per l'optimització de 8 paràmetres ($b_1, b_2, d_1, d_2, e_1, e_2, e_3$ i f).	100
Taula 7.1.- Errors relatius (%) de les eqs. estudiades en el TFG (PR (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per les optimitzades en la predicció de la pressió de saturació pel fluid R-717, respecte a les dades del NIST.	105
Taula 7.2.- Errors relatius (%) de les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en la predicció del volum del vapor saturat pel fluid R-1234ze(E), respecte a les dades del NIST.	107
Taula 7.3.- Errors relatius (%) de les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en la predicció del volum del líquid saturat pel fluid R-1234ze(E), respecte a les dades del NIST.	109
Taula 7.4.- Errors relatius (%) de les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en la predicció de l'entalpia de vaporització pel fluid R-14, respecte a les dades del NIST.	111
Taula 7.5.- Errors relatius (%) de les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en la predicció de l'entropia de vaporització pel fluid R-600a, respecte a les dades del NIST.	113
Taula 7.6.- Errors relatius (%) mitjans en valor absolut (%) per tots els fluids estudiats (Mitjana Global) de les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres per les cinc propietats de saturació, respecte a les dades del NIST.	114
Taula 8.1.- Dades experimentals del volum específic (cm^3/mol), segons les dades experimentals extretes del REFPROP 9.1. Fixada una temperatura (T) i pressió (P) del fluid refrigerant R-143a.	122
Taula 8.2.- Càlcul del volum específic (cm^3/mol) amb l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) amb F original. Fixada una temperatura (T) i pressió (P) del fluid refrigerant R-143a.	122
Taula 8.3.- Errors relatius (%) entre el volum específic (cm^3/mol) experimentals extrets del REFPROP 9.1 i el calculat amb l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) amb F original del fluid refrigerant R-143a.	123
Taula 8.4.- Taula resum dels errors relatius mitjans en valor absolut (%) en les diferents fases (líquid, vapor, gas i fluid supercrític) realitzant els càlculs amb l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) amb F original i F optimitzada del fluid refrigerant R-143a.	123
Taula 8.5.- Dades experimentals del volum específic (cm^3/mol), segons les dades experimentals extretes del REFPROP 9.1. Fixada una temperatura (T) i pressió (P) del fluid refrigerant R-365mfc.	124
Taula 8.6.- Càlcul del volum específic (cm^3/mol) amb l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) amb F optimitzada. Fixada una temperatura (T) i pressió (P) del fluid refrigerant R-365mfc.	124
Taula 8.7.- Errors relatius (%) entre el volum específic (cm^3/mol) experimental extrets del REFPROP 9.1 i el calculat amb l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) amb F original del fluid refrigerant R-365mfc.	124
Taula 8.8.- Taula resum dels errors relatius mitjans en valor absolut (%) en les diferents fases (líquid, vapor, gas i fluid supercrític) realitzant els càlculs amb l'equació d'estat PR (1976) amb F original i F optimitzada del fluid refrigerant R-365mfc.	125
Taula 8.9.-Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Peng-Robinson (1976) a l'hora de predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre original respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.	126
Taula 8.10.-Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Peng-Robinson (1976) a l'hora de predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre F optimitzat respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.	128
Taula 8.11.- Dades experimentals del volum específic (cm^3/mol), segons les dades experimentals extretes del REFPROP 9.1. Fixada una temperatura (T) i pressió (P) del fluid refrigerant R-245fa.	129
Taula 8.12.- Càlcul del volum específic (cm^3/mol) amb l'equació Soave-BWR (1999) amb els paràmetres originals. Fixada una temperatura (T) i pressió (P) del fluid refrigerant R-245fa.	130

Taula 8.13.- Errors relatius (%) entre el volum específic (cm^3/mol) experimental extrets del REFPROP 9.1 i el calculat amb l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb els paràmetres originals del fluid refrigerant R-245fa.....	130
Taula 8.14.- Taula resum dels errors relatius mitjans en valor absolut (%) en les diferents fases (líquid, vapor, gas i fluid supercrític) realitzant els càlculs amb l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb els paràmetres originals i amb l'optimització de 7 i 8 paràmetres del fluid refrigerant R-245fa.	131
Taula 8.15.- Dades experimentals del volum específic (cm^3/mol), segons les dades experimentals extretes del REFPROP 9.1. Fixada una temperatura (T) i pressió (P) del fluid refrigerant RE-143a.	132
Taula 8.16.- Càlcul del volum específic (cm^3/mol) amb l'equació Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats. Fixada una temperatura (T) i pressió (P) del fluid refrigerant RE-143a.	132
Taula 8.17.- Errors relatius (%) entre el volum específic (cm^3/mol) experimental extrets del REFPROP 9.1 i el calculat amb l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats del fluid refrigerant RE-143a.....	132
Taula 8.18.- Taula resum dels errors relatius mitjans en valor absolut (%) en les diferents fases (líquid, vapor, gas i fluid supercrític) realitzant els càlculs amb l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb els paràmetres originals i amb l'optimització de 7 i 8 paràmetres del fluid refrigerant RE-143a.....	133
Taula 8.19.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.	135
Taula 8.20.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.	137
Taula 8.21.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.	138
Taula 8.22.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per les equacions estudiades en aquest TFG tant en la seva versió original com en la versió amb els paràmetres optimitzats a l'hora de predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.....	139
Taula 9.1.- Exemples de grups de seguretat de fluids refrigerants	149
Taula 9.2.- Dades ambientals de la durabilitat en l'atmosfera (vida mitjana en l'atmosfera), potencial d'esgotament de la capa d'ozó (ODP), potencial d'escalfament global (GWP) i el grup de seguretat dels 23 refrigerants purs escollits. [31]	150

ÍNDIX DE GRÀFIQUES

Gràfica 5.1.- Gràfica P_s - T . Predicció de la pressió de saturació emprant l'equació Peng-Robinson (1976) en la versió original i l'optimització realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extreteres del NIST (fluid R-134a).	55
Gràfica 5.2.- Gràfica d'errors relatius (%) P_s - T . Errors relatius (%) de la predicció de la pressió de saturació de l'equació Peng-Robinson (1976) en la seva versió original i optimització respecte a les dades extreteres del NIST (fluid R-134a).	55
Gràfica 5.3.- Gràfica v_v^s - T . Predicció del volum de vapor saturat emprant l'equació Peng-Robinson (1976) en la versió original i l'optimització realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extreteres del NIST (fluid R-744).	57
Gràfica 5.4.- Gràfica d'errors relatius (%) v_v^s - T . Errors relatius (%) de la predicció del volum de vapor saturat de l'equació Peng-Robinson (1976) en la seva versió original i optimització respecte a les dades extreteres del NIST (fluid R-744).	58
Gràfica 5.5.- Gràfica v_L^s - T . Predicció del volum de líquid saturat emprant l'equació Peng-Robinson (1976) en la versió original i l'optimització realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extreteres del NIST (fluid R-744).	59
Gràfica 5.6.- Gràfica d'errors relatius (%) v_L^s - T . Errors relatius (%) de la predicció del volum de líquid saturat de l'equació Peng-Robinson (1976) en la seva versió original i l'optimització respecte a les dades extreteres del NIST (fluid R-744).	60
Gràfica 5.7.- Gràfica Δh_s - T . Predicció de l'entalpia de vaporització emprant l'equació Peng-Robinson (1976) en la versió original i l'optimització realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extreteres del NIST (fluid R-125).	62
Gràfica 5.8.- Gràfica d'errors relatius (%) Δh_s - T . Errors relatius (%) de la predicció de l'entalpia de vaporització de l'equació Peng-Robinson (1976) en la seva versió original i optimització respecte a les dades extreteres del NIST (fluid R-125).	63
Gràfica 5.9.- Gràfica Δv_s - T . Predicció de l'entropia de vaporització emprant l'equació Peng-Robinson (1976) en la versió original i l'optimització realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extreteres del NIST (fluid R-1234yf).	64
Gràfica 5.10.- Gràfica d'errors relatius (%) Δv_s - T . Errors relatius (%) de la predicció de l'entropia de vaporització de l'equació Peng-Robinson (1976) en la seva versió original i optimització respecte a les dades extreteres del NIST (fluid R-1234yf).	65
Gràfica 5.11.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Peng-Robinson (1976) en la predicció de les propietats de saturació pels 23 refrigerants purs amb el paràmetre F original respecte a les dades experimentals del NIST.	67
Gràfica 5.12.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Peng-Robinson (1976) a l'hora de predir les propietats de saturació pels 23 refrigerants purs amb paràmetre F optimitzat respecte a les dades experimentals del NIST.	67
Gràfica 6.1.- Gràfica P_s - T . Predicció de la pressió de saturació emprant l'equació Soave-BWR (1999) en la versió original i l'optimització per 7 i 8 paràmetres realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extreteres del NIST (fluid R-116).	84
Gràfica 6.2.- Gràfica d'errors relatius (%) P_s - T . Errors relatius (%) de la predicció de la pressió de saturació de l'equació Soave-BWR (1999) en la seva versió original i optimització per 7 i 8 paràmetres respecte a les dades extreteres del NIST (fluid R-116).	84
Gràfica 6.3.- Gràfica v_v^s - T . Predicció del volum de vapor saturat emprant l'equació Soave-BWR (1999) en la versió original i l'optimització per 7 i 8 paràmetres realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extreteres del NIST (fluid R-236ea).	86
Gràfica 6.4.- Gràfica d'errors relatius (%) v_v^s - T . Errors relatius (%) de la predicció del volum de vapor saturat de l'equació Soave-BWR (1999) en la seva versió original i optimització per 7 i 8 paràmetres respecte a les dades extreteres del NIST (fluid R-236ea).	87

Gràfica 6.5.- Gràfica v_L^s -T. Predicció del volum de líquid saturat emprant l'equació Soave-BWR (1999) en la versió original i l'optimització per 7 i 8 paràmetres realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extreteres del NIST (fluid R-236ea).....	88
Gràfica 6.6.- Gràfica d'errors relatius (%) v_L^s -T. Errors relatius (%) de la predicció del volum de líquid saturat de l'equació Soave-BWR (1999) en la seva versió original i optimització per 7 i 8 paràmetres respecte a les dades extreteres del NIST (fluid R-236ea).....	89
Gràfica 6.7.- Gràfica Δh_v -T. Predicció de l'entalpia de vaporització emprant l'equació Soave-BWR (1999) en la versió original i optimitzada per 7 i 8 paràmetres realitzada en el TFG en comparació de les dades experimentals extreteres del NIST (fluid R-41).	91
Gràfica 6.8.- Gràfica d'errors relatius (%) Δh_v -T. Errors relatius (%) de la predicció de l'entalpia de vaporització de l'equació Soave-BWR (1999) en la seva versió original i optimització per 7 i 8 paràmetres respecte a les dades extreteres del NIST (fluid R-41)	91
Gràfica 6.9.- Gràfica Δv_s -T. Predicció de l'entropia de vaporització emprant l'equació Peng-Robinson (1976) en la versió original i l'optimització realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extreteres del NIST (fluid R-1234yf).....	93
Gràfica 6.10.- Gràfica d'errors relatius (%) Δv_s -T. Errors relatius (%) de la predicció de l'entropia de vaporització de l'equació Soave-BWR (1999) en la seva versió original i optimització per 7 i 8 paràmetres respecte les dades extreteres del NIST (fluid R-1150)	93
Gràfica 6.11.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Soave-BWR (1999) en predir les propietats de saturació pels 23 refrigerants purs escollits amb els paràmetres originals respecte a les dades experimentals del NIST.....	96
Gràfica 6.12.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les propietats de saturació pels 23 refrigerants purs escollits amb 7 paràmetres optimitzats ($b_1, b_2, d_1, d_2, e_1, e_2$ i e_3) respecte a les dades experimentals del NIST.	96
Gràfica 6.13.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les propietats de saturació pels 23 refrigerants purs escollits amb 8 paràmetres optimitzats ($b_1, b_2, d_1, d_2, e_1, e_2, e_3$ i f) respecte a les dades experimentals del NIST.	97
Gràfica 7.1.- Gràfica P_s -T. Predicció de la pressió de saturació emprant les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en comparació de les dades experimentals extreteres del NIST (fluid R-717).	104
Gràfica 7.2.- Gràfica d'errors relatius (%) P_s -T. Errors relatius (%) de la predicció de la pressió de saturació de les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres respecte a les dades extreteres del NIST (fluid R-717).....	105
Gràfica 7.3.- Gràfica v_v^s -T. Predicció del volum de vapor saturat emprant les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en comparació de les dades experimentals extreteres del NIST (fluid R-1234ze(E)).	106
Gràfica 7.4.- Gràfica d'errors relatius (%) v_v^s -T. Errors relatius (%) de la predicció del volum de vapor saturat de les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres respecte a les dades extreteres del NIST (fluid R-1234ze(E)).	107
Gràfica 7.5.- Gràfica v_L^s -T. Predicció del volum de líquid saturat emprant les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en comparació de les dades experimentals extreteres del NIST (fluid R-1234ze(E)).	108
Gràfica 7.6.- Gràfica d'errors relatius (%) v_L^s -T. Errors relatius (%) de la predicció del volum de líquid saturat les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les	

<i>seves versions originals com per l'optimització respecte a les dades extretes del NIST (fluid R-1234ze(E))</i>	108
Gràfica 7.7.- Gràfica Δh_s -T.. Predicció de l'entalpia de vaporització emprant les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en comparació de les dades experimentals extretes del NIST (fluid R-14).....	110
Gràfica 7.8.- Gràfica d'errors relatius (%) Δh_s -T. Errors relatius (%) de la predicció l'entalpia de vaporització les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització respecte a les dades extretes del NIST (fluid R-14).....	110
Gràfica 7.9.- Gràfica Δv_s -T. Predicció de l'entropia de vaporització emprant les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en comparació de les dades experimentals extretes del NIST (fluid R-600a).....	112
Gràfica 7.10.- Gràfica d'errors relatius (%) Δv_s -T. Errors relatius (%) de la predicció l'entropia de vaporització les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització respecte a les dades extretes del NIST (fluid R-600a).....	113
Gràfica 8.1.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de PR (1976) en predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació PR (1976) amb el paràmetre F original respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.....	125
Gràfica 8.2.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Peng-Robinson (1976) a l'hora de predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre F optimitzat respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.	127
Gràfica 8.3.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.	134
Gràfica 8.4.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.	136
Gràfica 8.5.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.	137
Gràfica 8.6.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per les equacions estudiades en aquest TFG tant en la seva versió original com en la versió amb els paràmetres optimitzats a l'hora de predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.....	140

ABREVIATURES I CONCEPTES

P : Pressió del fluid (MPa, bar).

P_s : Pressió de saturació del fluid (MPa, bar) a una determinada temperatura T.

P_c : Pressió crítica del fluid (MPa, bar).

v : Volum específic del gas o vapor (m³/kmol o cm³/mol)

v_c : Volum crític del fluid (m³/kmol o cm³/mol)

T : Temperatura del fluid (K)

T_c : Temperatura crítica del fluid (K)

T_r : Temperatura reduïda del fluid (adimensional): $T_r = T/T_c$

T_{PT} : Temperatura en el punt triple (K)

ρ : densitat de la substància (kmol/m³)

ρ_c : densitat crítica de la substància (kmol/m³)

ρ_r : densitat reduïda de la substància $\rho_r = \rho / \rho_c$

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

Z : Factor de compressibilitat de la substància en fase gas, vapor o líquida (adimensional): $Z = \frac{P v}{R T}$

Z_c : Factor de compressibilitat crític experimental d'un fluid (adimensional) : $Z_c = \frac{P_c}{R T_c \rho_c}$

ω : Factor acèntric de Pitzer (adimensional).

f_L : Fugacitat de la fase líquida fixada T (o P): $f_L = \phi_L \cdot P$

f_v : Fugacitat de la fase vapor fixada T (o P): $f_v = \phi_v \cdot P$

φ_L : Coeficient de fugacitat de la fase líquida fixada T (o P).

φ_v : Coeficient de fugacitat de la fase vapor fixada T (o P).

a(T) : Constant "a" de l'equació d'estat de PR [bar(m³/kmol)²]. S'expressa com: $a(T) = a_c \alpha(T_r, \omega)$.

a_c : Constant "a" de l'equació d'estat de PR avaluada en el punt crític. El seu valor depèn de cada substància.

α(T_r, ω) : Funció "alpha" que depèn de la temperatura reduïda (T_r), i del factor acèntric de cada substància (ω). L'equació de PR (1976) original usa la funció "alpha" de Soave [9].

F (o κ) : Paràmetre "F" de la funció "alpha" de Soave

B, D, E, F : Paràmetres de l'equació que es determinen per a cada substància per l'equació d'estat Soave-BWR (1999)

PR : Equació d'estat cúbica de Peng-Robinson (1976)

BWR : Equació d'estat de Benedict-Webb-Rubin (1940)

SBWR (1995) : Equació d'estat de Soave-Benedict-Webb-Rubin (1995)

SBWR (1999) : Equació d'estat de Soave-Benedict-Webb-Rubin (1999)

HFC : Hidrofluorocarbons

HFO : Hidro Fluoro Olefina

PFC : Perfluorocarbons

HC : Hidrocarburs

RN : Refrigerants naturals

HFE : Hidrofluoroèter

1. INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS DEL PROJECTE

1. INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS DEL PROJECTE

1.1. Introducció i objectius del projecte

La refrigeració avui en dia en la indústria està molt present, ja que és un dels processos més utilitzats en aquesta. Actualment, i en molts sectors de la producció industrial és imprescindible per a la seva operativitat. Hi ha indústries en les quals el fred industrial és tan important que prop del 70% del total de l'espai disponible de les instal·lacions està destinat pels equips i sistemes de refrigeració. Inclús algunes empreses utilitzen el 100% per aquesta tasca. Com a conseqüència la indústria que depèn de processos de refrigeració és molt present en l'actualitat, i la perspectiva és que augmenti en el futur [37].

Donada la importància dels refrigerants en la indústria és essencial a l'hora de la utilització dels mateixos en qualsevol sistema o equipament, el poder disposar de mètodes de predicció del seu comportament en qualsevol estat que es trobi. Obtenint una predicció més acurada, aquesta aporta seleccionar el fluid de la forma més precisa per a la seva utilització.

A causa de la necessitat de predir el comportament dels fluids, sorgeixen diferents equacions d'estat per a predir les propietats termodinàmiques de les substàncies (en estat gasós, vapor o líquid), entre les quals en aquest projecte estudiarà l'equació d'estat Soave-BWR (1999) [6].

Per tal de dur a terme l'estudi del projecte ens ajudarem d'un software, concretament el MS-Excel. Aquest software ens permetrà programar una sèrie de fulls de càlcul, automatitzant la predicció de les propietats termodinàmiques de les substàncies pures estudiades. S'ha partit d'un full de càlcul MS-Excel anomenat **SBWR-EOS** (escrit en llenguatge VBA) fet per l'enginyer Dr. Manuel Cerpa i el programa en Matlab per a resoldre l'equació Soave-BWR_1999 fet pel mateix autor [Annex A.13]. Emprant el programari d'en Manuel Cerpa com a base, s'ha realitzat un full de càlcul MS-Excel per a realitzar la predicció de les propietats de saturació per a cadascun dels refrigerants purs estudiats. També s'ha realitzat un full de càlcul MS-Excel per a cercar el volum específic (i el factor de compressibilitat) d'un fluid refrigerant pur en les fases líquida, vapor, gas i fluid supercrític

El desenvolupament d'aquest treball neix de dos factors principals: la meua predisposició en realitzar un TFG relacionat amb l'enginyeria tèrmica i la proposta del Dr. Jaume Miquel, després d'una breu explicació de l'equació d'estat Soave-BWR (1999). Tot va començar en una reunió amb el Dr. Jaume Miquel on em va fer una breu explicació de les equacions d'estat i més extensament de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) i la seva aplicabilitat amb els hidrocarburs, fraccions de petroli i substàncies lleugeres (N_2 , O_2 , H_2O , CO , CO_2 , etc.). En aquesta conversa em comenta l'interès actual en les equacions d'estat Soave-BWR i d'aquí sorgeix l'estudi de l'aplicabilitat de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) per a determinar propietats termodinàmiques de fluids refrigerants purs.

1.2. Objectius del projecte

1.2.1. Objectiu general

En els anys 1995 i 1999 Giorgio Soave va publicar respectivament dues equacions d'estat, modificacions de l'equació d'estat de Benedict-Webb-Rubin (BWR, 1940) que són aplicables a hidrocarburs, fraccions de petroli i substàncies lleugeres (N_2 , O_2 , H_2O , CO , CO_2 , etc.). En aquest TFG es tracta d'estudiar l'aplicabilitat de la versió de l'equació d'estat Soave-BWR de l'any 1999 per a determinar propietats termodinàmiques de fluids refrigerants purs (23 refrigerants purs).

L'objectiu principal del treball és l'estudi de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) per a determinar propietats de saturació (pressió de saturació, densitat i volum específic del líquid i vapor saturat, l'entalpia de vaporització i l'entropia de vaporització) de refrigerants purs i a la vegada la determinació de la densitat i el volum específic de les fases líquida, vapor, gas i fluid supercrític d'aquests refrigerants.

A la vegada, també ens hem marcat com objectiu principal, l'elaboració de fulls de càlcul MS-Excel per a poder realitzar les tasques comentades anteriorment.

1.2.2. Objectius particulars

Seleccionar els fluids refrigerants purs a estudiar (23 fluids refrigerants) i cercar els seus paràmetres caracteritzadors (P_M , T_c , P_c , factor acèntric, Z_c i moment dipolar). Alguns fluids refrigerants escollits estan recollits en el Reglament de Seguretat per a Instal·lacions Frigorífiques (2011) [32.].

Cercar les dades experimentals de les propietats termodinàmiques de saturació (pressió de saturació, densitat i volum específic de líquid saturat i vapor saturat, entalpia de vaporització, entropia de vaporització) i dades de la densitat i volum específic de la fase líquida, vapor, gas i fluid supercrític en la web del NIST (<https://webbook.nist.gov/chemistry/>) i en la base de dades REFPROP 9.1 del NIST.

Fer un full de càlcul MS-Excel per a cercar la pressió de saturació, la densitat (i el volum específic) del líquid saturat i del vapor saturat, i l'entalpia de vaporització i l'entropia de vaporització de cada fluid.

Fer un full de càlcul MS-Excel per a cercar la densitat i el volum específic (i el factor de la compressibilitat) d'un fluid refrigerant pur en fase líquida, fase vapor, fase gas i fluid supercrític.

Comparar els resultats de les propietats termodinàmiques predites per cada refrigerant pur (emprant l'equació d'estat Soave-BWR, 1999) respecte als valors experimentals donats en el web del NIST i en la base de dades REFPROP 9.1 del NIST, i presentar els resultats en forma de taules i gràfics.

Treure conclusions respecte de l'aplicabilitat de l'equació d'estat Soave-BWR estudiada per a predir propietats termodinàmiques de fluids refrigerants purs.

Originàriament s'havia plantejat el TFG fent únicament l'estudi amb la forma generalitzada de l'equació d'estat de Soave-BWR (1999), però cal destacar que durant el procés de realització del TFG s'han inclòs objectius que inicialment no s'havien plantejat com són:

L'optimització de cadascun dels paràmetres de l'equació estudiada (Soave-BWR, 1999) per cadascun dels fluids seleccionats. Per a dur a terme això, s'ha desenvolupat un full de càlcul MS-Excel que pren com a base el full MS-Excel de les propietats de saturació de l'equació d'estat Soave-BWR, 1999.

L'estudi del comportament de l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) i l'optimització de la mateixa en quan al paràmetre " F o κ " per als fluids refrigerants purs seleccionats. Determinació de les propietats de saturació (pressió de saturació, densitat i volum específic del líquid i vapor saturat, entalpia de vaporització i entropia de saturació), amb l'equació de Peng-Robinson (1976), emprant un full de càlcul MS-Excel desenvolupat anteriorment en el departament de Mecànica de Fluids [33].

L'estudi de les equacions d'estat considerades en aquest TFG: Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999) originals i les optimitzades en les zones del líquid subrefredat, vapor sobreescalfat, fase líquida i fluid supercrític per a cadascun dels 23 refrigerants purs escollits.

La comparativa del comportament, en els 23 refrigerants purs seleccionats, de les equacions estudiades (Peng-Robinson, 1976 i Soave-BWR, 1999) i les seves versions optimitzades.

1.3. Distribució temporal

Les primeres lectures de l'article de Soave, G. "*An Effective modification of the Benedict-Webb-Rubin equation of state*", Fluid Phase Equilibria, 1999 es van realitzar el maig del 2017. En aquella primera posada en contacte es tracta d'entendre l'equació i el programari fet per a determinar els paràmetres de saturació realitzat per l'enginyer Dr. Manuel Cerpa. Una vegada realitzades les lectures en profunditat dels articles de Soave, G. "*An Effective modification of the Benedict-Webb-Rubin equation of state*", Fluid Phase Equilibria, 1999 i Soave, G.: "*A Noncubic Equation of state for the treatment of hydrocarbon fluids at reservoir conditions*". Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995 i de la compressió del programari es fa una planificació del TFG juntament amb el Dr. Jaume Miquel de començar a treballar en profunditat el setembre del 2017 i per realitzar la defensa el gener del 2018. Finalment aquesta planificació no es pot portar a cap per qüestions personals.

A finals de febrer i principis de març del 2018 es realitza una reunió amb el director del TFG on s'arriba a la conclusió que el TFG es pot defensar al juliol del mateix any. A partir de la mateixa reunió se seleccionen els 23 refrigerants que s'estudiaran al llarg del TFG i se cerquen els seus paràmetres termodinàmics en la web del NIST (<https://webbook.nist.gov/chemistry/>) i en el software de la base de dades REFPROP 9.1 del NIST. En el mateix espai temporal es realitza el desenvolupament del full de càlcul per a la predicció dels paràmetres de saturació de l'equació d'estat Soave-BWR (1999).

Es realitzen els càlculs al llarg del març del 2018 i els resultats de l'estudi de l'equació Soave-BWR (1999) i l'optimització dels paràmetres de la mateixa pels 23 fluids refrigerants seleccionats. Al llarg de l'abril del 2018 es realitzen els càlculs de les propietats de saturació per l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) i la seva optimització pels 23 fluids refrigerants purs.

Amb tots els resultats obtinguts es procedeix a realitzar l'interpretació dels resultats obtinguts i es comencen a treballar les conclusions del comportament de cadascuna de les equacions estudiades per a cadascun dels refrigerants.

A principis de maig del 2018 es comença a realitzar l'estudi de les equacions d'estat Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999) originals i amb els paràmetres optimitzats en la zona del líquid subrefredat, vapor sobreescalfat, fase líquida i fluid supercrític per una mostra de sis fluids refrigerants purs.

A finals de maig principis de juny del 2018 es realitza una reunió amb el Dr. Jaume Miquel on es debat sobre l'estat del treball per la defensa del mateix el juny del 2018. En la reunió s'arriba a l'acord d'acorar i millorar el desenvolupament del TFG i així realitzar la defensa del mateix el gener del 2019. En la reunió es marca un nou objectiu com l'estudi de les equacions estudiades (Peng-Robinson, 1976 i Soave-BWR, 1999) originals i les seves versions amb paràmetres optimitzats en la zona del líquid subrefredat, vapor sobreescalfat, fase líquida i fluid supercrític per cadascun dels 23 refrigerants seleccionats.

Entre el període de setembre del 2018 a gener del 2019 s'han anat realitzant reunions mensuals amb el director del TFG per exposar els resultats del nou objectiu establert el juny del 2018 i correcció de l'estructura i contingut de la memòria.

2. GENERALITATS I CLASSIFICACIÓ DE LES EQUACIONS D'ESTAT

2. GENERALITATS I CLASSIFICACIÓ DE LES EQUACIONS D'ESTAT

2.1. Què és una equació d'estat?

Es defineix com a equació d'estat una funció algebraica que relaciona, per un sistema en equilibri termodinàmic, les variables que el descriuen. El nombre de variables depèn de la complexitat del sistema: així per un sistema senzill format per un únic component pur és suficient utilitzar-ne tres: pressió, volum específic i temperatura, mentre que per sistemes més complexos (com per exemple mescles), s'hauria d'afegir a més a més la composició (fraccions molars) dels diferents components de la mescla. En les equacions d'estat per a substàncies pures, a part d'aparèixer la temperatura crítica (T_c) i Pressió crítica (P_c) de la substància també hi apareixen altres paràmetres com el factor acèntric (ω) i el factor de compressibilitat crític (Z_c).

Matemàticament, una equació d'estat es representa en forma implícita mitjançant una relació funcional del tipus:

$$f(P, v, T) = 0 \quad [2.1]$$

De l'Equació [2.1], en funció de si es pot explicitar la pressió (P) o el volum específic (v), dona lloc a:

1. Equacions d'estat explícites en pressió : $P = P(T, v)$ [2.2]

2. Equacions d'estat explícites en volum específic : $v = v(T, P)$ [2.3]

2.2. Resum històric de les equacions d'estat

Gas Ideal

La inquietud pels canvis de fase dels fluids i de predir les propietats amb equacions d'estat va sorgir en el segle XVII i XVIII. Els científics de l'època com, Robert Boyle, Edme Mariotte i Jacques Charles, entre d'altres van anar avançant en el camp de la termodinàmica fins a aconseguir una gran varietat de correlacions empíriques d'aquest tipus.

Tant Boyle com Mariotte, van arribar a les mateixes conclusions: si la temperatura es mantenia constant, en augmentar la pressió disminuïa el volum, però no van ser capaços de justificar-ho.

En l'any 1834 el francès Benoit Paul Émile Clapeyron va combinar moltes de les equacions empíriques que es coneixien per tal de desenvolupar una de nova molt simple. Doncs acabava de néixer la llei dels gasos ideals o l'equació d'estat dels gasos ideals que tots coneixem:

Equació d'Estat de Gas Ideal:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (n \text{ kmols}) \quad [2.4]$$

$$P \cdot v = R \cdot T \quad (1 \text{ kmol}) \quad [2.5]$$

on:

P : Pressió absoluta de gas o vapor (bars)

V : Volum total del gas o vapor (m^3)

v : Volum específic del gas o vapor (m^3/kmol)

n : Nombre de mols del gas o vapor (kmol)

T : Temperatura absoluta del gas o vapor (K)

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot m^3}{K \cdot kmol}$

Aquest tampoc va saber raonar el perquè a temperatura constant, en augmentar la pressió disminuïa el volum. Va ser Bernuilli qui va donar una mica d'idea de per què succeïa tot això. Va impulsar la idea de *“que els gasos estaven formats per un immens nombre de partícules molt petites que es movien aleatòriament, molt separades les unes de les altres comparat amb l'espai que ocupava cada una”* i *“que la pressió sorgia dels petits impactes però molt freqüents de les partícules amb les parets del recipient que el contenia”*. Partint d'aquesta idea s'obtenia l'equació elemental d'estat, aplicable a gasos i vapors, de la qual s'han anat desenvolupant la resta d'equacions d'estat.

La forma més elemental d'expressar una equació d'estat, tipus equació cúbica, és la següent:

$$P(T,v)=P_{\text{Repulsió}}+P_{\text{Atracció}} \quad \text{Equació d'estat elemental} \quad [2.6]$$

Equació de Van der Waals (1873)

Un any després que Clapeyron arribés a l'equació d'estat dels gasos ideals també van arribar-hi dos científics més donant-li suport: Clausius i Kröing.

La correlació empírica de Clapeyron, va donar uns resultats molt bons en condicions quotidianes, però a mesura que anaven investigant a altres pressions i temperatures no tan corrents, aquesta equació s'anava desviant. Així molts científics es van dedicar a investigar aquest succés i intentar corregir-lo, però no va ser fins a l'any 1837 quan va néixer qui donaria solució a aquest problema: Johannes Diderik van der Waals. Van der Waals després de veure el treball de tots els altres científics va començar a investigar pel seu compte canviant dos dels punts de partida que s'havien establert anteriorment: *Les molècules sí que interaccionaven entre si i l'espai que ocupaven sí que era petit, però no es podia menysprear*. Només amb aquests dos canvis, van der Waals va formular una nova equació d'estat que donaria lloc a les equacions d'estat cúbiques, permetent la descripció de les fases vapor, líquida i gas. L'equació d'estat va sorgir el 1873 i la coneixem com **l'equació d'estat cúbica de van der Waals (vdW)**:

$$P=\frac{R \cdot T}{v-b}-\frac{a}{v^2} \quad [2.7]$$

on:

P: Pressió absoluta de gas o vapor (bars)

v: Volum específic del gas o vapor (m^3/kmol)

T: Temperatura absoluta de la substància (K)

R: Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

a: Constant dependent de cada substància relacionada amb l'atracció intermolecular [$\text{bar}(\text{m}^3/\text{kmol})^2$]

b: Constant característica de cada substància que fa referència al volum molecular (m^3/kmol)

Si per un fluid donat es coneix la pressió (P) i la temperatura (T) i es vol cercar el volum específic a partir de l'equació d'estat de van der Waals, Equació [2.7], s'arriba a la següent equació cúbica en el volum específic (v) i d'aquí en ve el nom d'equacions d'estat cúbiques: **Equació d'estat cúbica de vdW**:

$$v^3 - \left(\frac{RT}{P} + b \right) v^2 + \frac{a}{P} v - \frac{a \cdot b}{P} = 0 \quad [2.8]$$

Cal recalcar que l'equació de van der Waals (vdW), a part de donar una solució pel volum específic de la substància en fase gas, a la vegada també dóna valors del volum específic en la fase vapor i líquida (si es donen les condicions de P i T), essent la primera equació d'estat que ho donava.

Aquesta nova equació d'estat (equació de vdW) predeia molt millor les propietats en condicions menys usals, en les que en la vida quotidiana no s'hi arribava. Només és aplicable en la fase gas o vapor en substàncies no polars. Els resultats que dona per la fase líquida no són massa satisfactoris.

Equació Virial (1901)

La següent equació d'estat significativa que trobem és l'equació del Virial que va sorgir l'any 1901 amb una forta base teòrica. Es tracta d'una equació d'estat que sorgeix de la mecànica estadística i on el factor de compressibilitat s'expressa com una sèrie de potències $1/v$ o de P :

Equació Virial en potències de $1/v$:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad [2.9a]$$

Equació Virial en potències de P :

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad [2.9b]$$

on:

Z: Factor de compressibilitat del gas o vapor (adimensional)

P: Pressió absoluta de gas o vapor (bars)

v: Volum específic del gas o vapor ($m^3/kmol$)

T: Temperatura absoluta del gas o vapor (K)

B, C, D, B', C', D': són els coeficients del Virial, funcions de T i dependents de la substància.

R: Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot m^3}{K \cdot kmol}$

Segons el rang de pressions a cobrir s'agafaran més o menys termes de la sèrie. Pel cas de pressions de l'ordre de 20 bars o menys, amb dos termes és suficient, però per representar les dades experimentals fins a pressions de 50-60 bars es necessiten tres termes.

Aquesta nova equació d'estat permet calcular factor de compressibilitat (Z) de gasos o vapors (poden ser aquestes substàncies no polars, dèbilment polars o bé polars), i com s'ha dit, en funció dels termes que s'agafen, el rang de pressions que cobreix és més gran.

Equació de Benedict-Webb-Rubin (BWR, 1940)

Una altra equació d'estat que va tenir força importància va ser l'equació d'estat de Benedict-Webb-Rubin que va sorgir l'any 1940 i com l'anterior equació, també sorgia de la mecànica estadística.

Equació d'estat Benedict-Webb-Rubin (BWR):

$$P = RT\rho + \left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a) \rho^3 + a\alpha\rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2} (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2) \quad [2.10]$$

on:

P: Pressió absoluta de la substància (bars)

T: Temperatura absoluta de la substància (K)

ρ : densitat de la substància ($kmol/m^3$)

R: Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot m^3}{K \cdot kmol}$

$A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha$ i γ : són els 8 paràmetres característics de cada substància.

L'equació d'estat de BWR es va aplicar originàriament a hidrocarburs lleugers (metà, età, propà, n-butà, pentà, ...) i a substàncies com O₂, N₂, CO₂, etc.

Equació d'estat cúbica Redlich Kwong (1949)

L'any 1949 va sorgir una variació de les equacions d'estat cúbiques tipus van der Waals és l'anomenada equació d'estat de Redlich-Kwong (1949) [8]. Es tracta de l'equació cúbica tipus van der Waals millorada notablement. Una vegada es va incloure el terme d'atracció de les partícules (constant "a" de l'equació d'estat) en funció de la temperatura donant lloc **a(T)**, mantenint igual el paràmetre "b" (també anomenat constant "b" de l'equació d'estat). Aquests canvis van produir una millor precisió quantitativa dels resultats obtinguts. És aplicable a la fase gas i la fase vapor en substàncies no polars o dèbilment polars. Per la fase líquida dona solucions pel volum molar del líquid, però des del punt de vista quantitatiu no són excessivament precises. Així doncs **l'equació cúbica de Redlich-Kwong (1949)** és:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad [2.11]$$

on:

- P: Pressió absoluta de la substància (bars)
- v: Volum específic de la substància (m³/kmol)
- T: Temperatura absoluta de la substància (K)
- b: Constant "b" de l'equació d'estat. El seu valor depèn de cada substància.
- a(T): Constant "a" de l'equació d'estat [bar(m³/kmol)²]. S'expressa com: a(T) = a_c · α(T_r).
- a_c: Constant "a" de l'equació d'estat avaluada en el punt crític. El seu valor depèn de cada substància.
- α(T_r): Funció "alpha" que depèn de la temperatura reduïda (T_r). Pel cas de l'equació de Redlich-Kwong s'avalua com: α(T_r) = T_r^{-1/2}
- T_r: Temperatura reduïda de la substància: T_r = T/T_c
- T_c: Temperatura crítica de la substància (K)
- R: Constant universal dels gasos: R = 0,0831447 $\frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

Equació d'estat cúbica Soave-Redlich-Kwong (SRK, 1972)

L'any 1972 a l'equació d'estat cúbica [2.11], Soave [9] li va introduir un canvi significatiu en la funció "alpha". Aquest canvi també té que veure amb el paràmetre "a(T)" i és que aquest cop a part de dependre de T també s'expressava en funció d'una nova variable: el factor acèntric (ω).

El factor acèntric és un paràmetre que està relacionat amb la desviació de les molècules respecte al model esfèric (Annex A.1) i és un paràmetre característic tabulat per les substàncies. **L'equació d'estat cúbica de Soave-Redlich-Kwong (1972)** és:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad [2.12]$$

on:

- P : Pressió absoluta de la substància (bars)
- v: Volum específic de la substància (m³/kmol)
- T : Temperatura absoluta de la substància (K)
- b: Constant "b" de l'equació d'estat (m³/kmol). El seu valor depèn de cada substància.
- a(T): Constant "a" de l'equació d'estat [bar(m³/kmol)²]. S'expressa com: a(T) = a_c · α(T_r, ω)
- a_c: Constant "a" de l'equació d'estat avaluada en el punt crític. El seu valor depèn de cada

substància.

$\alpha(T_r, \omega)$: Funció "alpha" que depèn de la temperatura reduïda (T_r), i del factor acèntric de cada substància (ω). En l'equació SRK (1972), Soave va introduir l'anomenada funció "alpha" de Soave.

T_r : Temperatura reduïda de la substància: $T_r = T/T_c$

T_c : Temperatura crítica de la substància (K)

R: Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar m}^3}{\text{K kmol}}$

L'equació de Soave-Redlich-Kwong (SRK, 1972) és aplicable a la fase gas, vapor i líquida de substàncies no polars o dèbilment polars. Els resultats de la fase líquida pel que fa a la predicció de volums específics són relativament discrets (amb errors relatius mitjans de l'ordre del 12-16 %). La importància que té l'equació de SRK és que prediu bé la pressió de saturació en substàncies no polars o dèbilment polars i té usos industrials en la indústria petroquímica i del gas natural.

Equació d'estat cúbica de Peng-Robinson(PR, 1976)

L'any 1976 van sorgir més canvis per a millorar les equacions d'estat cúbiques. Peng i Robinson [10], modifiquen el denominador del terme atractiu de l'equació d'estat, però mantenint la dependència del terme $a(T)$ amb la temperatura i factor acèntric, tal com va proposar Soave en l'equació d'estat de Soave-Redlich-Kwong (1972). Així l'**equació d'estat cúbica de Peng-Robinson (1976)** s'expressa com:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad [2.13]$$

on:

P : Pressió absoluta de la substància (bars o Pa)

v: Volum específic de la substància (m^3/kmol)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

b: Constant "b" de l'equació d'estat (m^3/kmol). El seu valor depèn de cada substància.

$a(T)$: Constant "a" de l'equació d'estat [$\text{bar}(\text{m}^3/\text{kmol})^2$]. S'expressa com: $a(T) = a_c \cdot \alpha(T_r, \omega)$.

a_c : Constant "a" de l'equació d'estat avaluada en el punt crític. El seu valor depèn de cada substància.

$\alpha(T_r, \omega)$: Funció "alpha" que depèn de la temperatura reduïda (T_r), i del factor acèntric de la substància (ω).

L'equació de PR (1976) original usa la funció "alpha" de Soave [9].

R: Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar m}^3}{\text{K kmol}}$

És aplicable a la fase gas, vapor i líquida de substàncies no polars o dèbilment polars. Els resultats de la fase líquida respecte a la predicció de volums específics són millors que l'equació SRK (amb errors relatius mitjans de l'ordre del 6 - 8 %). La importància que té l'equació d'estat de Peng-Robinson és que prediu bé la pressió de saturació en substàncies no polars o dèbilment polars i té usos industrials en la indústria petroquímica i del gas natural.

2.3. Classificació de les equacions d'estat

Totes les equacions d'estat es poden classificar segons la taula mostrada en la Figura 2.1, la qual s'ha extret de l'article "*The State of the Cubic Equations of State*" de José O. Valderrama (2003) [11].

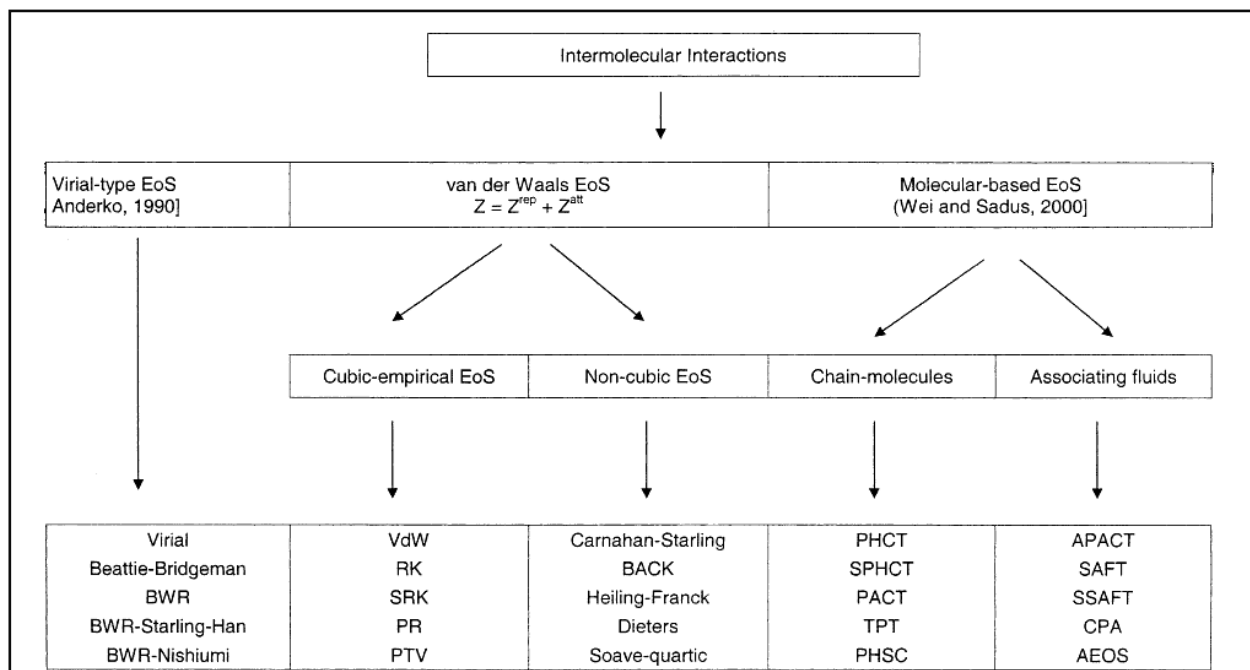


Figura 2.1.—Classificació de les variants de les equacions d'estat amb la selecció d'equacions per cada grup [11].

En aquest esquema s'observa la classificació de les equacions d'estat. La base de totes les equacions d'estat són les interaccions a nivell molecular d'atracció i repulsió entre les molècules. Com s'observa en l'esquema, les equacions d'estat es divideixen en tres grups o blocs:

1. Equacions d'estat **tipus Virial** (basades en la mecànica estadística) i les seves modificacions: Equació de Beattie-Bridgeman (equació quàrtica aplicable a la fase gas i vapor), equació de Benedict-Webb-Rubin (BWR, 1940) aplicable a la fase gas, vapor i líquida i les seves modificacions (BWR-Starling-Han i BWR-Nishiumi) on el que fan és ampliar el nombre de paràmetres dels 8 originals de l'equació de BWR. Aquí també es podria afegir l'equació de Lee-Kesler (1976) que és una generalització de l'equació BWR i les modificacions fetes per Soave a l'Equació BWR els anys 1995 i 1999 (referències [7] i [6]). Comentar també que l'equació d'estat BWR és la base en la qual es fonamenten les equacions d'estat multiparamètriques [1].
2. Equacions **d'estat tipus van der Waals (vdW)**, on la pressió o bé el factor de compressibilitat Z de la substància s'expressa com la suma d'un terme repulsiu i d'un terme atractiu. D'aquí s'han derivat les modificacions de tipus empíric de l'equació de van der Waals, donant lloc a **equacions cúbiques tipus van der Waals** com: Redlich-Kwong (RK), Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR) i d'altres com l'equació d'estat de Patel-Teja-Valderrama [11], les quals modifiquen el terme atractiu de l'equació de vdW. D'altra banda, quan es modifica el terme repulsiu de l'equació de van der Waals poden sorgir **equacions d'estat no-cúbiques** o de grau superior a tres en el volum específic (v) o en el factor de compressibilitat (Z). Moltes d'aquestes equacions es basen en el model de molècules tipus esfera rígida introduït per Carnahan-Starling (1969) o en simplificacions d'aquest model. Exemples d'aquest tipus d'equacions d'estat són l'equació quàrtica de Soave (1990) [12] aplicable a substàncies pures o bé l'equació quàrtica de Koziol (2008) [13] també aplicable a substàncies pures.

3. **Equacions d'estat basades en teories moleculars.** En aquest cas es divideixen en dos grups:
 - a. Equacions d'estat per a molècules tipus cadena ("Chain Molecules"). En aquest cas s'intenta introduir en l'equació d'estat informació respecte a la geometria de la molècula per a millorar les prediccions. Entre aquest tipus d'equacions d'estat tenim:
 - i. **PHCT** → Teoria de la cadena rígida pertorbada o "Perturbed Hard Chain Theory".
 - ii. **SPHCT** → Teoria de la cadena rígida pertorbada simplificada o "Simplified Perturbed Hard Chain Theory".
 - iii. **PACT** → Teoria de la cadena pertorbada anisotròpica o "Perturbed Anisotropic Chain Theory".
 - b. Equacions d'estat per a molècules associants. En aquest cas s'introdueix en l'equació d'estat efectes d'interaccions electrostàtiques entre molècules o bé els efectes dels ponts d'hidrogen. Entre aquest tipus d'equacions d'estat tenim:
 - i. **SAFT** → Teoria estadística de fluids associats o "Statistical Associating Fluid Theory".
 - ii. **SSAFT** → Teoria estadística simplificada de fluids associats o "Simplified Statistical Associating Fluid Theory".

Com es pot veure, les equacions d'estat estudiades en aquest TFG recauen en la segona branca de la classificació en el cas de l'equació de Peng-Robinson (1976) que és una equació d'estat cúbica del tipus empíric derivada de l'equació de Van der Waals i en el cas de l'equació de Soave-BWR (1999) recau en la primera branca que és una equació tipus BWR basada en la mecànica estadística.

2.4. Propietats de saturació

Les propietats de saturació són propietats termodinàmiques o magnituds que descriuen el sistema termodinàmic (en cas d'estudi una substància pura) en el punt de saturació, és a dir, on tenim en equilibri, en el cas de les substàncies pures, les fases líquid i vapor.

Per una substància pura, fixada la temperatura de saturació (o bé la pressió de saturació), les propietats de saturació són: la pressió de saturació (o la temperatura de saturació), el volum específic del vapor saturat i del líquid saturat, l'entalpia específica del vapor i del líquid saturat, l'entropia específica del vapor i del líquid saturat i les entalpies i entropies de vaporització (en el cas de l'estudi no es consideren energies internes del vapor i del líquid saturat).

Les equacions d'estat permeten calcular les propietats de saturació d'una substància pura, per la qual cosa s'aplica la condició d'equilibri líquid-vapor en substàncies pures, és a dir, que a una determinada temperatura (o pressió), s'ha d'acomplir que la fugacitat (o el coeficient de fugacitat) del líquid sigui igual al del vapor:

Condició d'equilibri líquid-vapor en una substància pura:

$$f_L = f_V \quad [2.14]$$

$$\varphi_L P = \varphi_V P \rightarrow \varphi_L = \varphi_V \quad [2.15]$$

on:

f_L : Fugacitat de la fase líquida fixada T (o P): $f_L = \varphi_L \cdot P$

f_V : Fugacitat de la fase vapor fixada T (o P): $f_V = \varphi_V \cdot P$

φ_L : Coeficient de fugacitat de la fase líquida fixada T (o P).

φ_V : Coeficient de fugacitat de la fase vapor fixada T (o P).

P: Pressió de saturació o pressió d'equilibri entre les fases líquida i vapor (P_s).

En l'Annex A.4. es defineix el concepte de fugacitat i coeficient de fugacitat i s'indica com es poden calcular coeficients de fugacitat (i fugacitats) fent ús d'equacions d'estat.

Fixada la temperatura (T) i la pressió (P) d'una substància pura, en resoldre una equació d'estat en el volum específic (v) o el factor de compressibilitat (Z) i es troben les arrels del líquid i del vapor, si les fugacitats d'ambdues fases són iguals tal com indica l'equació [2.14], vol dir que les dues fases estan en equilibri, mentre que quan les dues fugacitats són diferents, voldrà dir que una de les dues fases és la fase estable i l'altra és una fase metaestable. Segons Elliot-Lira [2], la fase estable és sempre la que té el valor més baix de la fugacitat (o del coeficient de fugacitat). Així doncs tenim:

- Si $P > P_s$ (pressió de saturació), la fase estable és la fase líquida i s'acompleix que $f_L < f_v$
- Si $P < P_s$ (pressió de saturació), la fase estable és la fase vapor i s'acompleix que $f_v < f_L$

2.5. Diagrames d'estat

Es defineix com a diagrama d'estat (o diagrama termodinàmic) a la representació gràfica en uns eixos de coordenades de diferents funcions d'estat d'aquell sistema termodinàmic. Els diagrames termodinàmics poden ser tridimensionals quan es representen en uns eixos tres propietats termodinàmiques, com per exemple la superfície P - v - T d'una substància pura (veure Figura 2.2), o bé diagrames bidimensionals quan només es representen en uns eixos dues propietats termodinàmiques, com per exemple el diagrama P - v (veure Figura 2.3), el diagrama v - T i el diagrama P - T (veure Figura 2.4). Altres diagrames d'estat bidimensionals d'interès en termodinàmica són el diagrama entalpia (h)-entropia(s), diagrama temperatura (T) - entropia (s) i el diagrama pressió (P) - entalpia (h) d'ampli ús en els fluids refrigerants. En aquests diagrames cada punt representa un estat termodinàmic diferent del sistema termodinàmic.

2.5.1. Fases en un diagrama d'estat P - v - T

Es considera per exemple el diagrama d'estat tridimensional anomenat superfície P - v - T representat en la Figura 2.2. En aquest diagrama d'estat es troben tots els estats possibles i les fases de la substància pura en qüestió: Es representa la fase gas, la fase líquida i la fase sòlida i les zones de coexistència de les fases (coexistència del líquid-vapor, sòlid-líquid i sòlid-vapor). També hi ha la línia triple i el punt crític de la substància. En canvi, no està indicada la zona de "fluid supercrític".

2.5.2. Fases en un diagrama d'estat P - v

Una representació bidimensional del diagrama de la Figura 2.2 projectat sobre el pla P - v es dona en la Figura 2.3. En aquest diagrama hi ha representada la corba del líquid saturat i la del vapor saturat les quals s'ajunten en un punt crític de la substància, caracteritzat per un valor de la pressió crítica (P_c), la temperatura crítica (T_c) i el volum crític (v_c). Aquest punt és un punt característic de cada substància.

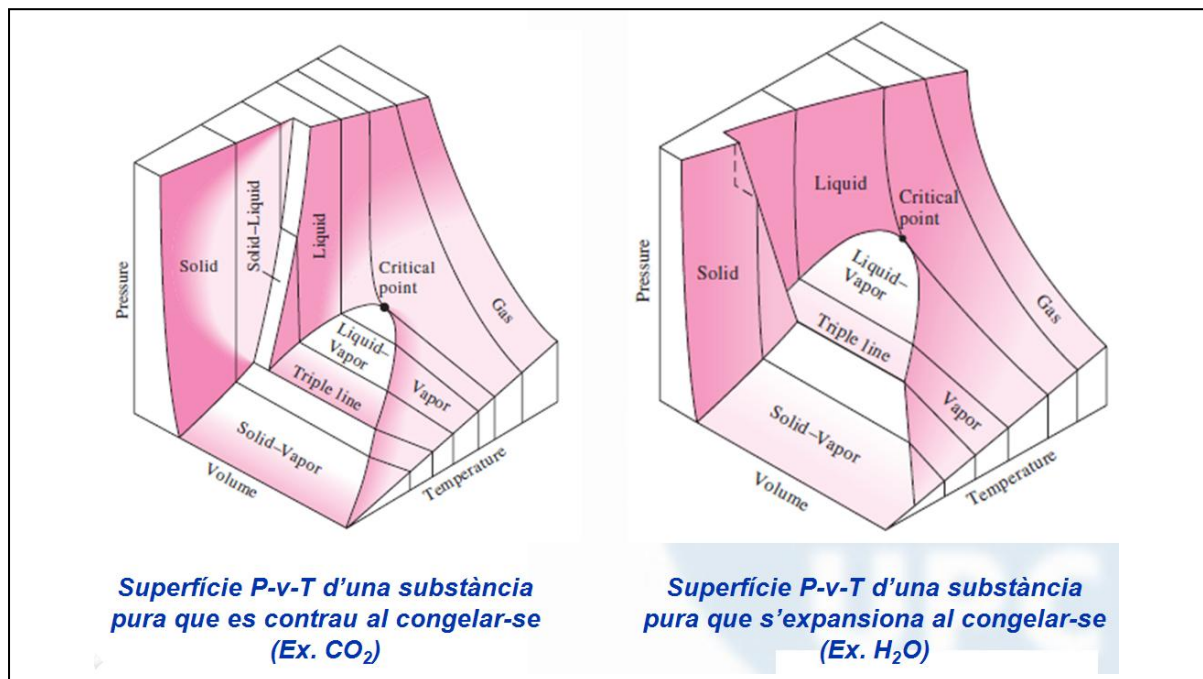


Figura 2.2.- Diagrama d'estat tridimensional (superfície P-v-T) d'una substància pura [36]

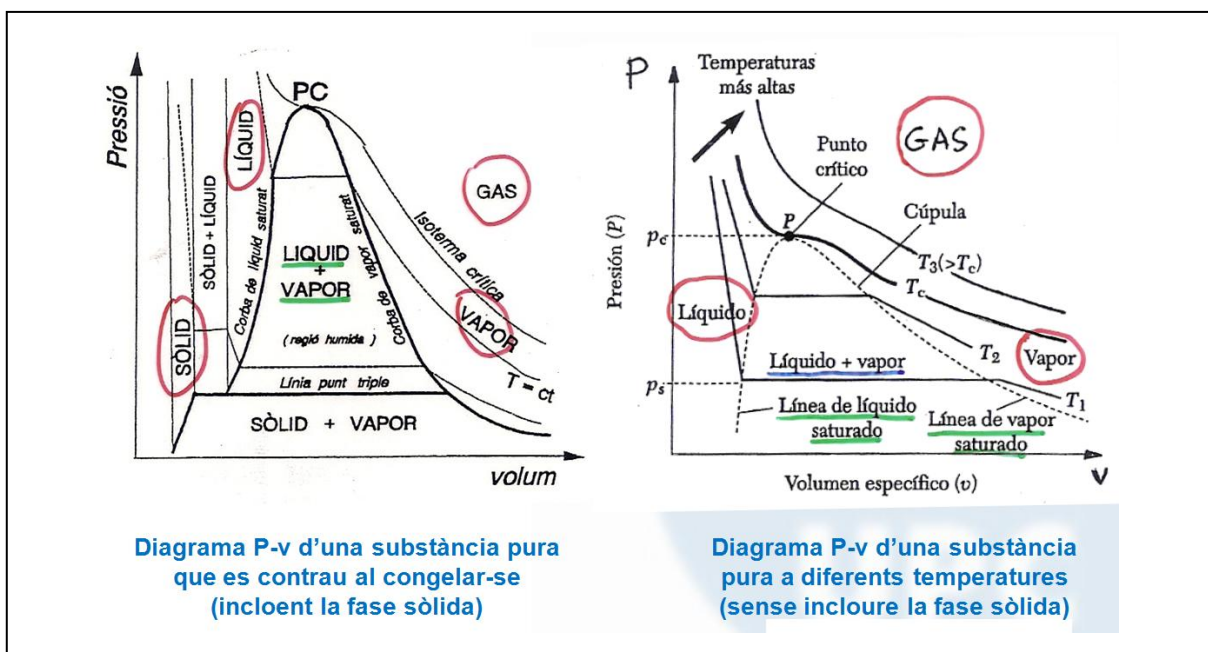


Figura 2.3 - Diagrama d'estat P-v d'una substància pura [36]

2.5.3. Fases en un diagrama d'estat P-T

Una representació bidimensional del diagrama de la Figura 2.2 projectant sobre el pla P-T s'observa en la Figura 2.4. En els dos diagrames P-v de la Figura 2.3 no es fa distinció entre el fluid en fase gas i el "fluid supercrític" (de fet només es presenta la fase gas, entenent com a tal quan un determinat fluid aconsegueix que $T > T_c$). En aquest TFG s'ha fet la distinció en $T > T_c$ de la fase gas i el fluid supercrític. Per tant es treballarà sobre el diagrama de la Figura 2.4, on hi ha representades les fases líquida, vapor, gas i supercrítica (a part de la fase sòlida). Amb aquesta distinció, es considera fase gas quan: $T > T_c$ i $P < P_c$ i "fluid supercrític" quan: $T > T_c$ i $P > P_c$.

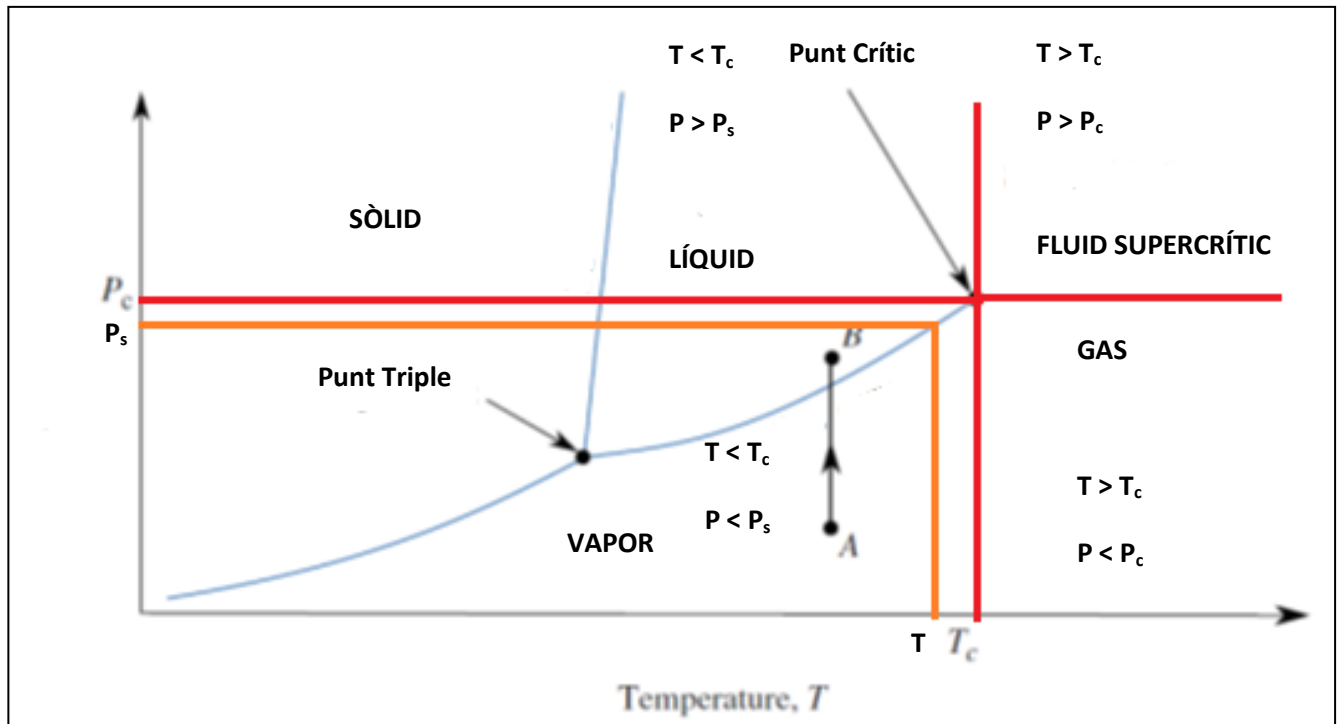


Figura 2.4.- Diagrama d'estat P-T d'una substància pura considerant la zona fluid supercrític (Adaptat de [3])

2.6. Interpretació física de les solucions d'una equació d'estat cúbica en un diagrama P-v

Una vegada s'ha construït la cúbica en el volum específic (v) corresponent a les equació d'estat de Peng-Robinson (PR, 1976), Equació [5.1] i s'ha resolt analíticament la cúbica mitjançant les fórmules analítiques de Cardano donades en l'Annex A.7, es procedirà en aquest apartat a donar la seva interpretació física.

La interpretació física de les arrels d'una equació cúbica d'estat en el volum específic (v) es dona en la Figura 2.5

Les solucions de l'equació cúbica en el volum específic (v) poden ser:

- Una arrel real per $T > T_c$.** Amb $P = P_2$ i $T = T_2$: Punt G \Rightarrow **FASE GAS (v_G)**
- ① Tres arrels reals diferents per $T < T_c$.** Si $P = P_1$ i $T = T_1$ \Rightarrow Punt L \rightarrow **FASE LÍQUIDA (v_L)**
 \Rightarrow Punt X \rightarrow **Sense sentit físic (v_X)**
 \Rightarrow Punt V \rightarrow **FASE VAPOR (v_V)**
 - Una arrel real per $T < T_c$.** Si $P = P_0$ i $T = T_1$ \Rightarrow Punt V' $\rightarrow v = v_V'$ (**FASE VAPOR**)
 - Una arrel real per $T < T_c$.** Si $P = P_3$ i $T = T_1$ \Rightarrow Punt L' $\rightarrow v = v_L'$ (**FASE LÍQUIDA**)
- Tres arrels reals i iguals per $T = T_c$.** Amb $P = P_c$ i $T = T_c$: Punt C $\rightarrow v = v_c$ (Punt crític)

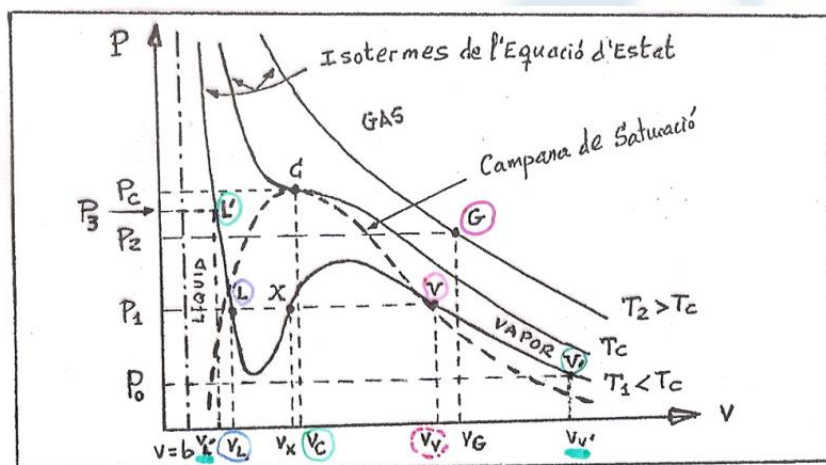


Figura 2.5.- Interpretació física de les solucions d'una equació d'estat cúbica Van der Waals en el volum específic (v) en un diagrama P-v [36]

Per a una substància donada, i especificats uns valors de pressió (P) i temperatura (T), les tres solucions d'una equació cúbica d'estat en el volum específic (v) poden ser:

- Una real i dues complexes conjugades.
 - Tres arrels reals diferents.
 - Tres arrels reals que siguin iguals.
- En el cas que l'equació d'estat cúbica tingui una solució real i dues complexes conjugades només té sentit físic la real. Si la temperatura és més gran que la temperatura crítica de la substància ($T > T_c$) aquesta es troba en la fase gas (Punt G de la Figura 2.5), però si es té una temperatura més petita que la temperatura crítica ($T < T_c$), es pot tenir una arrel de la fase vapor (Punt V' en la Figura 2.5) o bé una arrel de la fase líquida (Punt L' de la Figura 2.5).
 - En el segon cas, on es troben 3 solucions reals diferents es dona quan la temperatura de la substància és inferior a la temperatura crítica ($T < T_c$). En aquest cas, si s'ordenen les arrels de la cúbica de major a menor valor, l'arrel més gran (la qual compleix la condició que $v > v_c$) correspon a la fase vapor (Punt V de la Figura 2.5), mentre que l'arrel més petita (la qual compleix que $v < v_c$) correspon a la fase líquida (Punt L de la Figura 2.5), mentre que l'arrel intermèdia no té significat físic (Punt X de la Figura 2.5)
 - En el tercer cas, quan l'equació d'estat cúbica dona les tres solucions reals d'igual valor, correspon al punt crític ($T = T_c$, $P = P_c$ i $v = v_c$), que físicament és on conflueixen les fases gas, vapor i líquid.

Indistintament de si és el cas primer o segon, la manera matemàtica de comprovar que una solució pel volum específic (v) que dona una equació d'estat cúbica (o en general qualsevol tipus d'equació d'estat) té significat físic és aplicar a la solució el criteri següent (també anomenat *criteri d'estabilitat mecànica* [4]):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0 \quad [2.16]$$

El criteri de l'Equació [2.16] es fonamenta en el fet que en una substància en augmentar la pressió el volum disminueix o en disminuir la pressió el volum augmenta.

D'altra banda, també es pot comprovar que el coeficient de compressibilitat isotèrmic (κ_T) de la substància per aquella arrel que s'ha trobat de l'equació d'estat doni positiu:

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T > 0 \quad [2.17]$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{v \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T} > 0 \quad [2.18]$$

El criteri donat per l'Equació [2.16] que indica si la solució pel volum específic (v) donat per una equació d'estat té significat físic (cal aplicar aquest criteri a totes les arrels positives de l'equació d'estat) és completament general i **es pot aplicar tant a les equacions d'estat cúbiques com a les equacions d'estat que són no-cúbiques** (equacions quàrtiques, quíntiques o del tipus BWR). Pel cas concret de les equacions d'estat cúbiques, quan es tenen tres solucions reals i positives, no és necessari aplicar aquest criteri, ja que implícitament la solució més petita del volum específic aconsegueix el criteri i correspon a la fase líquida, mentre que la solució més gran del volum específic aconsegueix el criteri i correspon a la fase vapor. L'arrel intermèdia del volum específic no aconsegueix aquest criteri i per tant és aquesta solució que no té sentit físic.

El criteri de la validesa de les solucions de les equacions d'estat, que ve donat per l'Equació [2.16], es complementa amb el criteri de mínima fugacitat (o mínim coeficient de fugacitat) per saber quina és la fase estable, el qual s'ha donat en l'apartat 2.4, i s'aplica quan l'equació d'estat presenta més d'una solució real positiva a unes condicions donades de P i T .

2.7. Interpretació física de les solucions d'una equació d'estat tipus BWR en un diagrama P-ρ

En la Figura 2.6. s'exposa el diagrama d'estat P-ρ (pressió-densitat) d'una substància pura. La zona de l'esquerra és la regió del vapor i, a la dreta, la regió del líquid. Entre aquestes dues regions s'observa i es pot reconèixer la cúpula de les dues-fases (corba de saturació). Les isoterms de cinc temperatures decreixents són les anomenades **a**, **b**, **c**, **d** i **e**. La isoterma "a" està per sobre de la temperatura crítica de la substància, i la isoterma "b" està a la temperatura crítica i, per tant, passa pel punt crític on interfereix amb el pic de la cúpula, en aquest punt la primera i la segona derivada de la pressió respecte a la densitat són zero. Les isoterms "c", "d" i "e" estan a temperatures més baixes i entren a la regió delimitada per la cúpula (regió de les dues fases líquida-vapor). En aquesta zona (interior cúpula) les

pressions són constants (mateix nivell de pressió), i les pressions de punt de rosada i del punt d'ebullició sobre aquestes isoterms estan connectades per la línia horitzontal.

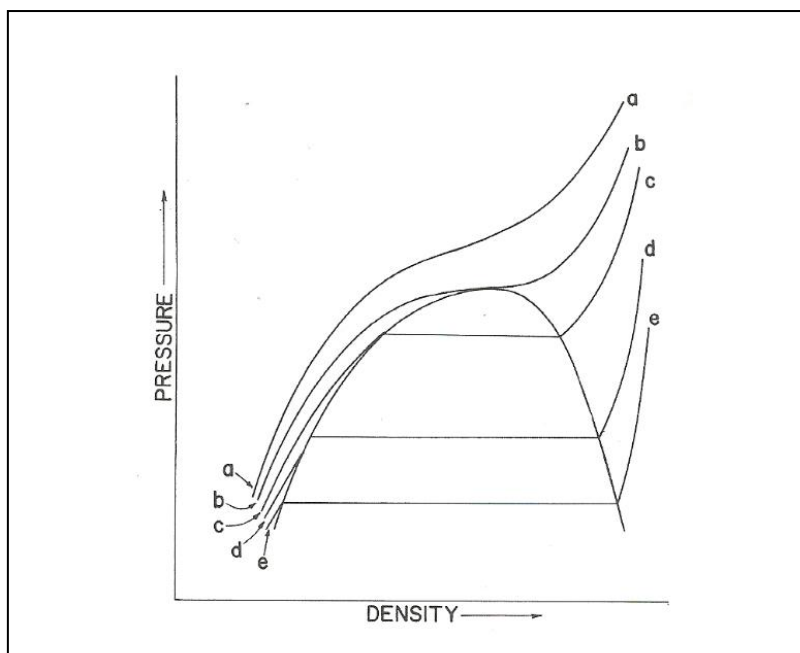


Figura 2.6.- Diagrama pressió-densitat del comportament d'una substància pura [14]

Les equacions d'estat tipus BWR generalment connecten les isoterms a través de la regió de les dues-fases mitjançant corbes de tipus sigmoïdal, tal com es mostra per a les isoterms "c" i "d" en la Figura 2.7. Quan la temperatura és prou baixa, com en el cas de la isoterma "e", la corba sigmoïdal simple es reemplaça per un comportament més complex amb múltiples màxims i mínims (Figura 2.7).

Aquestes isoterms poden tenir una, tres o cinc interseccions amb una línia horitzontal (línia de pressió constant: $P = c$), depenent de l'elevació de la línia horitzontal (es a dir de la pressió especificada) i la isoterma en particular. S'ha d'interpretar que la intersecció (o solució de l'equació d'estat) de més cap a l'esquerra representa la densitat del vapor, i la intersecció (o solució de l'equació d'estat) que està més a la dreta representa la densitat del líquid (Figura 2.7). Les altres solucions no tenen sentit físic, i la seva presència és una font de dificultat per a obtenir les solucions de l'equació d'estat tipus BWR que es desitgen.

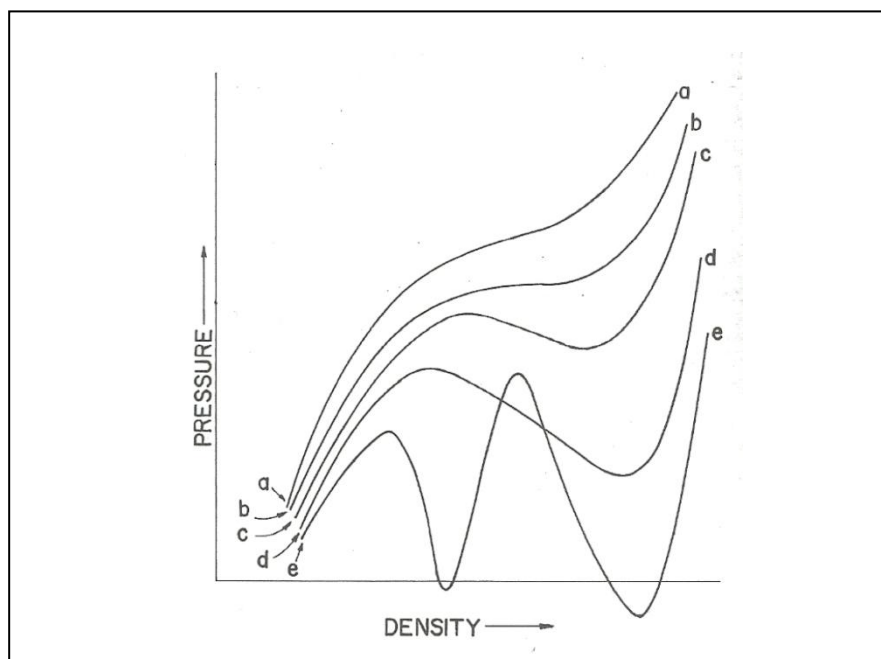


Figura 2.7.- Representació del comportament de les isoterms en el diagrama pressió-densitat d'una equació d'estat tipus BWR [14]

Com l'equació Soave-BWR és explícita en pressió, i no en densitat, per aquest motiu és necessària una tècnica iterativa per calcular la densitat. Al llarg del temps s'han proposat diversos mètodes, la coneguda tècnica de Newton-Raphson convergeix ràpidament quan només hi ha una arrel i per a certs rangs de pressió.

Sempre que hi hagi inflexions o múltiples arrels, la tècnica de Newton-Raphson pot no convergir i, si convergeix, la solució obtinguda dependrà de l'estimació inicial de l'arrel.

Es requereix d'un solucionador ("solver") per la densitat (ρ) especificades la T i P quan s'usen equacions d'estat tipus BWR, les quals són explícites en la pressió. Una subrutina o un procediment de càlcul per a resoldre la densitat és essencial per predir propietats termodinàmiques en una equació d'estat tipus BWR, com és el cas de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) estudiada en aquest treball.

En l'anterior apartat 2.6. s'ha explicat que el criteri donat per l'Equació [2.16] generalment es pot emprar amb les equacions d'estat cúbiques i no-cúbiques. El comportament de les isoterms explicat anteriorment en les equacions tipus BWR dona com a resultat una situació molt més complexa pel que fa a la recerca de densitat donada P i T (veure Figura 2.8.):

- A pressions properes a la pressió de saturació P_s , l'equació d'estat utilitzada en aquest exemple retorna cinc densitats corresponents a una pressió i una temperatura. Les dues solucions més externes (I i V) són les dues densitats de la fase físicament correctes. Per $P=P_s$, la densitat I i V corresponen a la densitat del vapor saturat i la densitat de líquid saturat respectivament; per $P>P_s$ només la densitat del líquid és estable i per $P<P_s$ la densitat del vapor correspon a la fase estable.
- Per a pressions per sobre de la pressió de saturació ($P > P_s$), línia (b) de la Figura 2.8, la densitat amb el valor més alt (III) correspon a la solució físicament correcta.
- Per a pressions per sota de la pressió de saturació ($P < P_s$), línia (c) de la Figura 2.8, la densitat amb el valor més baix (I) correspon a la solució físicament correcta.

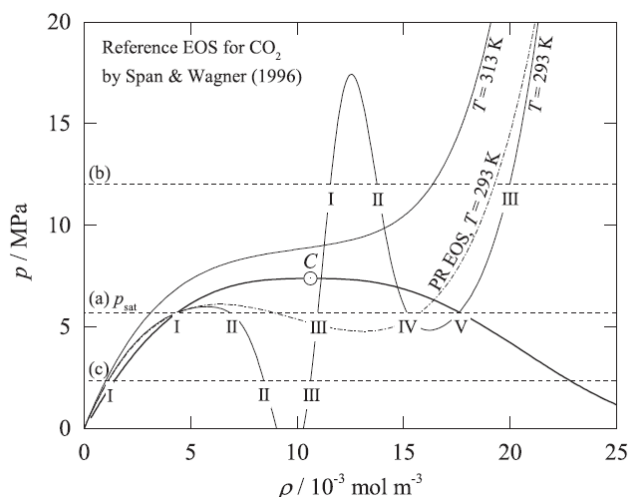


Figura 2.8.- El problema de múltiples arrels per la densitat especificades la T i P , utilitzant l'exemple de l'equació d'estat del CO_2 de Span i Wanger (1996), comparada amb l'equació cúbica de Peng-Robinson (1976). El significat dels nombres romans s'explica en el text [*].

El procediment utilitzat per a trobar la solució físicament correcta per la fase líquida i la fase vapor passa per determinar les dues solucions més externes per a la densitat en el diagrama Pressió-Densitat. La part més important és determinar un interval de cerca apropiat que contingui exactament una arrel. En el cas d'una isoterma subcrítica (isoterma B), amb $T < T_c$, és necessari cercar el primer màxim de la isoterma (amb densitat ρ_{\max}) i el darrer mínim (amb densitat ρ_{\min}), segons s'indica en la Figura 2.9. En cas que es necessiti la densitat de la fase vapor, aquesta és l'arrel a l'esquerra del primer màxim de la isoterma en un diagrama Pressió-Densitat (o Pressió-Densitat reduïda) i l'arrel del vapor està acotada entre: $0 < \rho(T,P) < \rho_{\max}$. En cas que es necessiti la densitat de la fase líquida, aquesta és l'arrel a la dreta de l'últim mínim de la isoterma en un diagrama Pressió-Densitat (o Pressió-Densitat reduïda) i l'arrel del líquid està acotada entre: $\rho_{\min} < \rho(T,P) < 4 \cdot \rho_c$, segons es mostra en la Figura 2.9. En el cas d'una isoterma supercrítica (isoterma A), amb $T > T_c$, hi ha una única arrel per la densitat i l'interval de cerca d'aquesta arrel està acotat entre: $0 < \rho(T,P) < 4 \cdot \rho_c$, segons es mostra en la Figura 2.9.

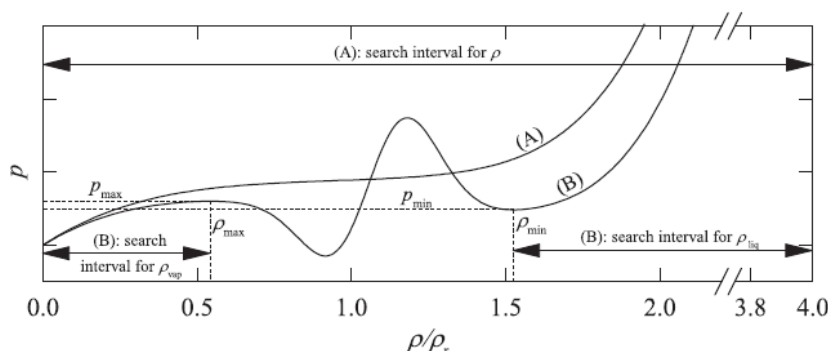


Figura 2.9.- Determinació de la recerca d'intervals de les arrels de la densitat trobades per l'algoritme. (A) Isotherma amb una sola arrel de densitat i (B) Isotherma amb múltiples arrels de densitat per una P i T donades [*].

[*] Gernert, J., Jäger, A., Span, R.: "Calculation of phase equilibria for multi-component mixtures using highly accurate Helmholtz energy equations of state", Fluid Phase Equilibria, **375**, pp. 209-218 (2014).

3. EQUACIÓ D'ESTAT BWR I LA SEVA EVOLUCIÓ. INTERÈS ACTUAL D'AQUESTES EQUACIONS D'ESTAT BWR

3.EQUACIÓ D'ESTAT BWR I LA SEVA EVOLUCIÓ. INTERÈS ACTUAL D'AQUESTES EQUACIONS D'ESTAT BWR

3.1. Evolució de l'equació d'estat BWR

Les equacions d'estat tipus BWR són de tipus Virial (apartat 2.3.), i són equacions basades en la mecànica d'estadística. L'equació Virial es produeix en dues formes, com l'infinít desenvolupament en la sèrie de Taylor en la inversa del volum (forma Leiden) sobre l'estat dels gasos ideals en què cada terme és una correcció a la suma dels termes anteriors, Equació [2.9a]. I com el desenvolupament de la sèrie de Taylor en la pressió (tipus Berlin), Equació [2.9b].

Equació d'estat Virial

Un dels avantatges de l'equació d'estat Virial és utilitzar les quantitats ben mesurables com la pressió P i la temperatura T com a variables independents. Però no es pot donar una interpretació teòrica simple als coeficients d'aquesta equació. Els coeficients de l'equació Virial (B , C , D , etc.) a partir de la mecànica estadística representen la interacció simultània entre molècules, per a fluids purs només són funcions de temperatura. L'equació d'estat Virial truncada té un nombre limitat de termes/coeficients, depenent del rang de la pressió o del rang de volum. Les equacions Virials de dos o tres termes s'utilitzen amb èxit per a la descripció de la fase gasosa a pressions baixes i moderades. Les equacions d'estat Virials truncades s'utilitzen en la forma $P = P(v, T)$ o $v = v(P, T)$. La segona fórmula s'utilitza poques vegades, ja que amb el mateix nombre de coeficients que en el primer, representa el comportament del gas amb menys èxit [15].

Les **equacions d'estat Virial de tipus empíric** es poden escriure en la forma:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \rho \sum_{j=0}^J \sum_{i=0}^I b_{ij} \rho^i T^{-j} \quad [3.1]$$

on:

- P : Pressió de la substància (bars)
- v : Volum específic de la substància (m^3/kmol)
- T : Temperatura absoluta de la substància (K)
- ρ : densitat de la substància (kmol/m^3)
- b_{ij} : coeficients empírics de l'ajust de l'equació del Virial.
- R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

Són sempre amb un nombre limitat de termes i es produeixen amb una fila regular o irregular d'exponents. La majoria d'equacions, a causa de raons pràctiques, en lloc de p i T utilitzen quantitats reduïdes $T_r = T / T_c$ i $p_r = p / p_c$. Les equacions d'estat Virial representen molt bé la fase gasosa amb un nombre relativament gran de termes. Poden ser capaces de descriure la fase líquida dins dels límits de la precisió experimental, però necessiten una major quantitat de termes en la selecció de termes adequats.

Les modificacions empíriques de l'equació d'estat Virial són capaces de proporcionar una descripció fiable de les propietats P - v - T dels fluids en una àmplia gamma de paràmetres. Al voltant del punt crític, la seva precisió és més baixa com en totes les equacions analítiques. Les equacions de Virial s'utilitzen

per a la correlació de les propietats termodinàmiques de diversos fluids. Les constants es determinen mitjançant l'aplicació del mètode generalitzat dels mínims quadrats. La computació de les propietats termodinàmiques dels fluids es duu a terme normalment des d'una equació d'estat Virial unificada en la forma següent:

$$Z=1+\sum_{i=1}^r\sum_{j=0}^s b_{ij}\rho_r^i T_r^{-j} \quad [3.2]$$

on:

Z: Factor de compressibilitat del gas o vapor (adimensional)

T_r : Temperatura reduïda de la substància: $T_r = T/T_c$

ρ_r : Densitat reduïda de la substància: $\rho_r = \rho/\rho_c$

b_{ij} : coeficients empírics de l'ajust de l'equació del Virial.

amb l'ajuda de les equacions auxiliars per a la pressió de vapor, la densitat del líquid saturat i la capacitat calorífica a pressió constant, $c_p(T)$, de l'estat de gas ideal.

Equació d'estat Beattie-Bridgeman (1928)

Una de les primeres equacions d'estat basades en dades empíriques va ser l'equació **Beattie-Bridgeman (1928)**. L'equació es va proposar en el 1928 i es basa en cinc constants experimentals i la constant universal dels gasos (R):

Equació d'estat **Beattie-Bridgeman (1928)**:

$$p = \frac{RT}{v^2} \left(1 - \frac{c}{T^3 v} \right) (v+B) - \frac{A}{v^2} \quad [3.3]$$

on:

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{v} \right)$$

$$B = B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right)$$

v : és el volum molar del gas o vapor ($m^3/kmol$)

a, b, c, A_0 i B_0 : constants característiques de la substància

ρ : densitat de la substància ($kmol/m^3$)

p : pressió absoluta del gas o vapor (bars)

T : Temperatura absoluta del gas o vapor (K)

R: Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{bar \cdot m^3}{K \cdot kmol}$

L'equació d'estat **Beattie-Bridgeman (1928)** desenvolupada en forma de tipus Virial queda:

$$P = RT\rho + \left[RTB_0 - A_0 - \frac{Rc}{T^2} \right] \rho^2 + \left[A_0a - RTB_0b - \frac{RB_0c}{T^2} \right] \rho^3 + \frac{RB_0bc}{T^2} \rho^4 \quad [3.4]$$

Equació d'estat Benedict-Webb-Rubin (1940)

L'equació de **Benedict-Webb-Rubin (1940)** amb vuit constants ajustables per a cada substància és aplicable a les fases líquida, vapor i gas:

Equació d'estat de **Benedict-Webb-Rubin (1940)**:

[3.5]

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}}{v^2} + \frac{bRT - a}{v^3} + \frac{a\alpha}{v^6} + \frac{C}{T^2 v^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2}\right) \exp\left(\frac{-\gamma}{v^2}\right)$$

on:

P : Pressió absoluta de la substància (bars)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

v: volum específic de la substància (m³/kmol). Cal notar que v = 1/ρ .

R: Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

A₀, B₀, C₀, a, b, c, α i γ: Són els 8 paràmetres característics de cada substància.

L'equació original estava destinada a 12 hidrocarburs, però més tard, el conjunt de constants es va expandir amb èxit per altres substàncies.

L'equació d'estat BWR descriu dades P-v-T de fluids, canvi isotèrmic d'entalpia i d'entropia amb la pressió, entalpies de vaporització, fugacitats i equilibris Líquid-Vapor. Facilita la interpolació i l'extrapolació, els càlculs que impliquen la integració i la diferenciació i proporciona un resum concís d'un gran volum de dades. L'equació proporciona pressions fiables (dins del 0,5% dels valors reals) per a densitats fins a 1,8 vegades la densitat crítica.

Per millorar la precisió general de l'equació d'estat BWR, el nombre de constants s'ha incrementat afegint termes addicionals dependents de la temperatura o dependents del volum. Les equacions d'estat BWR modificades (M-BWR) es descriuen:

$$\frac{P}{\rho RT} = 1 + \sum_{i=1}^r \sum_{j=0}^s a_{ij} \rho^i T_r^{-j} + e^{-\rho_r^2} \sum_{l=0}^L \sum_{k=0}^K a_{kl} \rho^{ki} T_r^{-l} \quad [3.6]$$

on:

P: pressió absoluta de la substància (bars)

v: Volum específic de la substància (m³/kmol)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

ρ: densitat de la substància (kmol/m³)

T_r: Temperatura reduïda de la substància: $T_r = T/T_c$

ρ_r: Densitat reduïda de la substància: $\rho_r = \rho/\rho_c$

R: Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

a_{ij} i a_{kl}: Coeficients de l'ajust de les equacions M-BWR. Alguns valors d'aquests coeficients poden ser zero

Es pot cobrir una àmplia gamma de condicions P-v-T dels fluids amb un nombre raonable de coeficients.

Equació d'estat Bender (1970)

L'equació d'estat de **Bender (1970)** amb 20 paràmetres ajustables, constitueix un bon compromís entre les equacions simples comuns i les equacions més elaborades. Pot reproduir amb alta fidelitat les propietats dels fluids en una àmplia superfície termodinàmica, ja sigui en les regions d'una sola fase com en la corba d'equilibri vapor-líquid. L'**equació d'estat de Bender** es descriu en termes de la pressió P en funció de la temperatura T i la densitat ρ:

$$P = RT\rho + B\rho^2 + C\rho^3 + D\rho^4 + E\rho^5 + F\rho^6 + (G + H\rho^2)\rho^3 \cdot e^{-a_{20}\rho^2} \quad [3.7]$$

on:

$$B = a_1 T - a_2 - \frac{a_3}{T} - \frac{a_4}{T^2} - \frac{a_5}{T^3}$$

$$C = a_6 T + a_7 + a_8/T$$

$$D = a_9 T + a_{10}$$

$$E = a_{11} T + a_{12}$$

$$F = a_{13}$$

$$G = a_{14}/T^2 + a_{15}/T^3 + a_{16}/T^4$$

$$H = a_{17}/T^2 + a_{18}/T^3 + a_{19}/T^4$$

P : Pressió absoluta de la substància (bars)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

ρ : densitat de la substància (kmol/m³)

R: Constant universal dels gasos : $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

Normalment a_{20} s'agafa igual a $1/\rho_c^2$

El millor ajust en tota la superfície P-v-T es troba quan $a_{20} = 1/\rho_c^2$. D'aquesta forma els 19 coeficients es cerquen per ajust de mínims quadrats lineals a partir de dades P-v-T seleccionades i condicions d'equilibri de fases. L'equació representa correctament el comportament P-v-T tant en el rang de vapor com en el líquid fins a 500 bars i en tot el rang de temperatura on hi ha dades experimentals disponibles. Els coeficients de l'equació d'estat de Bender es van determinar per a una sèrie de fluids tecnològicament importants.

Equació d'estat de Jacobsen i Stewart (1973)

L'equació d'estat de **Jacobsen i Stewart (1973)** té 32 coeficients ajustables [15]. És una modificació de les equacions tipus BWR que és suficientment precisa per satisfer demandes tècniques i científiques avançades. Es descriu de la següent forma:

$$P = RT\rho + \left(A_1 T + A_2 T^{1/2} + A_3 + \frac{A_4}{T} + \frac{A_5}{T^2}\right)\rho^2 + \left(A_6 T + A_7 + \frac{A_8}{T} + \frac{A_9}{T^2}\right)\rho^3 + \left(A_{10} T + A_{11} + \frac{A_{12}}{T}\right)\rho^4 + A_{13}\rho^5 + \left[\left(\frac{A_{14}}{T} + \frac{A_{15}}{T^2}\right)\rho^6 + \frac{A_{16}}{T}\rho^7 + \left(\frac{A_{17}}{T} + \frac{A_{18}}{T^2}\right)\rho^8 + \frac{A_{19}}{T^2}\rho^9 + \left[\left(\frac{A_{20}}{T^2} + \frac{A_{21}}{T^3}\right)\rho^3 + \left(\frac{A_{22}}{T^2} + \frac{A_{23}}{T^4}\right)\rho^5 + \left(\frac{A_{24}}{T^2} + \frac{A_{25}}{T^3}\right)\rho^7\right]\exp(-\rho_r^2) + \left[\left(\frac{A_{26}}{T^2} + \frac{A_{27}}{T^4}\right)\rho^9 + \left(\frac{A_{28}}{T^2} + \frac{A_{29}}{T^3}\right)\rho^{11} + \left(\frac{A_{30}}{T^2} + \frac{A_{31}}{T^3} + \frac{A_{32}}{T^4}\right)\rho^{13}\right]\exp(-\rho_r^2)\right] \quad [3.8]$$

on:

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

ρ : Densitat de la substància (kmol/m³)

R: Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

ρ_r : Densitat reduïda de la substància: $\rho_r = \rho/\rho_c$

$A_1, A_2, \dots, A_{31}, A_{32}$: constants de l'equació d'estat específiques per a cada substància.

Aquest tipus d'equació M-BWR és suficientment acurada per satisfer demandes tècniques i científiques avançades. Aquest model ha estat adoptat a la NBS / NIST per a la descripció de diversos fluids inclosos els refrigerants. Originàriament els autors varen presentar aquesta equació d'estat aplicada al N₂, però s'ha aplicat a refrigerants com R-134a, R-152a i R-143a. En l'article de Defibaugh and Moldover (1997) [25], aquesta equació d'estat s'aplica per a cercar les propietats de líquid saturat i líquid còmpres de 18 refrigerants halogenats.

Equació d'estat BWR-Starling (1973)

L'equació d'estat **BWR-Starling (1973)** és una modificació de l'equació d'estat Benedict-Webb-Rubin (1940) on s'introdueixen tres paràmetres nous (D_0 , E_0 i d). Els paràmetres de l'equació estan generalitzats a partir del factor acèntric [18]. La importància de l'equació BWRS és la seva aplicació a la

indústria del gas i del petroli. Els seus autors també la varen aplicar a refrigerants però en la seva forma no generalitzada, es a dir amb els valors dels 11 paràmetres de l'equació específics per a cada fluid.

Equació d'estat **BWR-Starling (1973)** en funció de la pressió és:

$$P = RT\rho + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2 + \left(bRT - a - \frac{d}{T} \right) \rho^3 + \alpha \left(a + \frac{d}{T} \right) \rho^6 + \frac{c}{T^2} \rho^3 (1 + \gamma \rho^2) \cdot \exp(-\gamma \rho^2) \quad [3.9]$$

on:

P : Pressió absoluta de la substància (bars)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

ρ : densitat de la substància (kmol/m³)

R: Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

A₀, B₀, C₀, D₀, E₀, a, b, c, d, α i γ : paràmetres que es determinen per a cada substància.

L'equació d'estat de **BWR-Starling (1973)** en funció del factor de compressibilitat (Z) és:

$$Z = \frac{P}{RT\rho} = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + E\rho^4 + F\rho^5 + G\rho^6 + H\rho^7 + I\rho^8 + J\rho^9 + K\rho^{10} + L\rho^{11} + M\rho^{12} + N\rho^{13} + O\rho^{14} + P\rho^{15} + Q\rho^{16} + R\rho^{17} + S\rho^{18} + T\rho^{19} + U\rho^{20} + V\rho^{21} + W\rho^{22} + X\rho^{23} + Y\rho^{24} + Z\rho^{25} \quad [3.10]$$

on:

P : Pressió absoluta de la substància (bars)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

ρ : densitat de la substància (kmol/m³)

R: Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

$$B = B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C_0}{RT^3} + \frac{D_0}{RT^4} - \frac{E_0}{RT^5} \quad [3.10a]$$

$$C = b - \frac{a}{RT} - \frac{d}{RT^2} \quad [3.10b]$$

$$D = \alpha \left(\frac{a}{RT} + \frac{d}{RT^2} \right) \quad [3.10c]$$

$$E = \frac{c}{RT^3} \quad [3.10d]$$

$$F = \gamma \quad [3.10e]$$

Els valors generalitzats de A₀, B₀, C₀, D₀, E₀, a, b, c, d, α i γ són:

$$\rho_c B_0 = A_1 + B_1 \omega$$

$$\frac{\rho_c A_0}{RT_c} = A_2 + B_2 \omega$$

$$\frac{\rho_c C_0}{RT_c^3} = A_3 + B_3 \omega$$

$$\rho_c^2 \gamma = A_4 + B_4 \omega$$

$$\rho_c^2 b = A_5 + B_5 \omega$$

$$\frac{\rho_c^2 a}{RT_c} = A_6 + B_6 \omega$$

$$\rho_c^3 \alpha = A_7 + B_7 \omega$$

$$\frac{\rho_c^2 c}{RT_c^3} = A_8 + B_8 \omega$$

$$\frac{\rho_c D_0}{RT_c^4} = A_9 + B_9 \omega$$

$$\frac{\rho_c^2 d}{RT_c^2} = A_{10} + B_{10} \omega$$

$$\frac{\rho_c E_0}{RT_c^5} = A_{11} + B_{11} \omega \cdot \exp(-3,8\omega)$$

Índex i	Paràmetre A _i	Paràmetre B _i
1 (B ₀)	0,443690	0,115449
2 (A ₀)	1,28438	- 0,920731
3 (C ₀)	0,356306	1,70871
4 (γ)	0,544979	- 0,270896
5 (b)	0,528629	0,349261
6 (a)	0,484011	0,754130
7(α)	0,0705233	- 0,044448
8 (c)	0,504087	1,32245
9 (D ₀)	0,0307452	0,179433
10 (d)	0,0732828	0,463492
11 (E ₀)	0,006450	- 0,022143

Taula 3.1.- Taula de valors dels paràmetres pel càlcul dels valors generalitzats de l'equació d'estat BWR-Starling (1973)

Equació de Benedict-Webb-Rubin generalitzada per Lee-Kesler (1975)

Lee i Kesler (1975) [5] van adoptar una equació similar a l'equació BWR per a donar analíticament els valors de $Z^{(0)}$ i $Z^{(1)}$. Les propietats de les diferents substàncies les van referir dues substàncies: el "fluid simple" i el "fluid de referència". Per a caracteritzar $Z^{(0)}$ corresponent al "fluid simple" van emprar dades fonamentalment del metà, argó i criptó; i com a "fluid de referència" van emprar les dades del n-octà. Llavors van escriure el factor de compressibilitat de qualsevol substància com:

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^r} (Z^{(r)} - Z^{(0)}) \equiv Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad [3.11]$$

$$Z^{(1)} = \frac{Z^{(r)} - Z^{(0)}}{\omega^r} \quad [3.12]$$

$$v = Z \frac{RT}{P} \quad [3.13]$$

on:

P : Pressió absoluta de la substància (bars)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

ρ : densitat de la substància (kmol/m³)

R: Constant universal dels gasos : $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

Z : Factor de compressibilitat (adimensional)

ω : Factor acèntric de la substància

ω^r : 0,3978 (factor acèntric de l'octà)

Tant el valor de $Z^{(0)}$ com $Z^{(r)}$ es representen per equacions tipus BWR de la mateixa forma, però amb diferents valors dels coeficients numèrics:

$$Z^{(0)} = \frac{P_r \cdot v_r^{(0)}}{T_r} \quad [3.14] \quad \text{i} \quad Z^{(r)} = \frac{P_r \cdot v_r^{(r)}}{T_r} \quad [3.15]$$

on:

P_r : Pressió reduïda $P_r = P/P_c$

T_r : Temperatura reduïda $T_r = T/T_c$

v_r : Volum reduït ideal, definit com: $v_r = v \cdot P_c / (R \cdot v_c)$. No és el volum reduït definit com: $v_r = v / v_c$

Per un valor donat de la temperatura reduïda (T_r) i pressió reduïda (P_r) del fluid actual, es cerca $v_r^{(0)}$ i $v_r^{(r)}$ resolent l'equació tipus BWR pel "fluid simple" i pel "fluid de referència" amb els valors dels coeficients en cada cas.

L'equació tipus BWR generalitzada per **Lee-Kesler** (1975) per cercar $v_r^{(0)}$ ("fluid simple") i $v_r^{(r)}$ ("fluid de referència") és:

$$\frac{P_r v_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{v_r} + \frac{C}{v_r^2} + \frac{D}{v_r^5} + \frac{C_4}{T_r^3 v_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{v_r^2} \right) \cdot \exp \left(-\frac{\gamma}{v_r^2} \right) \quad [3.16]$$

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad [3.16a]$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3} \quad [3.16b]$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad [3.16c]$$

on:

P_r : Pressió reduïda $P_r = P/P_c$

T_r : Temperatura reduïda $T_r = T/T_c$

v_r : Volum reduït ideal, definit com: $v_r = v \cdot P_c / (R \cdot v_c)$. v_r és $v_r^{(0)}$ ("fluid simple") i $v_r^{(r)}$ ("fluid de referència")

$\beta, \gamma, b_1, b_2, b_3, b_4, c_1, c_2, c_3, d_1$ i d_2 : Paràmetres definits segons "fluid simple" o "fluid de referència"

Paràmetres	Fluid simple	Fluid de referència
b_1	0,1181193	0,2026579
b_2	0,265728	0,331511
b_3	0,154790	0,027655
b_4	0,030323	0,203488
c_1	0,0236744	0,0313385
c_2	0,0186984	0,0503618
c_3	0,0	0,016901
c_4	0,042724	0,041577
$d_1 \cdot 10^4$	0,155488	0,48736
$d_2 \cdot 10^4$	0,623689	0,0740336
β	0,65392	1,226
γ	0,060167	0,03754

Taula 3.2.-Taula de valors dels paràmetres definits segons "fluid simple" o "fluid de referència" de l'equació d'estat BWR generalitzada per Lee-Kesler (1975)

El procediment per a cercar $v_r^{(0)}$ i $v_r^{(r)}$ per uns valors donats de T_r i P_r és el següent:

1. Amb els valors dels 12 paràmetres del "fluid simple" i per T_r i P_r es resol l'Equació [3.16] en v_r mitjançant un procediment iteratiu. El valor obtingut és $v_r^{(0)}$.
2. Amb els valors dels 12 paràmetres del "fluid de referència" i per T_r i P_r es resol l'Equació [3.16] en v_r mitjançant un procediment iteratiu. El valor obtingut és $v_r^{(r)}$.

Amb els valors de $v_r^{(0)}$ i $v_r^{(r)}$ s'apliquen les Equacions [3.14] i [3.15] per a cercar $Z^{(0)}$ i $Z^{(r)}$. S'aplica l'Equació [3.11] i s'obté Z pel fluid actual de factor acèntric " ω ". Finalment aplicant l'Equació [3.13] s'obté " v " del fluid actual a unes determinades condicions de T_r i P_r .

S'observa que per obtenir Z del fluid actual s'ha de realitzar un doble càlcul, en primer lloc pel "fluid simple", $Z^{(0)}$, després pel "fluid de referència", $Z^{(r)}$, i finalment aplicar l'Equació [3.11] per a obtenir Z del fluid actual.

L'ús habitual de la generalització de Lee-Kesler de l'equació BWR s'ha realitzat pels fluids no polars en el rang de temperatures reduïdes des de 0,3 fins a 4 i en el rang de pressions reduïdes de 0 a 10. No es recomana el seu ús per a fluids molt polars.

Equació d'estat Soave-BWR (1995 i 1999)

Moltes modificacions de l'equació BWR han estat proposades (per exemple, Starling, 1973; Lee i Kesler, 1975). La forma analítica és la mateixa o molt similar a la de l'equació [3.10], diferint però en les expressions dels paràmetres. El punt fort de les equacions de tipus BWR és la presència del terme exponencial, que actua en densitats intermèdies i millora dràsticament el càlcul de les isoterms crítiques de les substàncies pures amb respecte a les equacions d'estat cúbiques. Algunes imprecisions residuals es deixen de totes maneres, cosa que es fa evident quan s'imposen les restriccions crítiques (és a dir, forçar a la isoterma crítica a passar pel punt crític amb zero pendent i curvatura zero).

En el 1995 Soave desenvolupa una variant l'equació BWR. La modificació proposada és el canvi de potència en el terme $D\rho^5$ d'una potència 5 a una 4. **L'equació d'estat Soave-BWR (1995) [7] és:**

$$Z = \frac{P}{RT\rho} = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^4 + E\rho^2(1 + F\rho^2) \cdot \exp(-F\rho^2) \quad [3.17]$$

on:

P : Pressió absoluta de la substància (bars)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

ρ : densitat de la substància (kmol/m^3)

B, C, D, E, F : paràmetres de l'equació que es determinen per a cada substància en forma generalitzada [7].

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

L'equació d'estat desenvolupada millora notablement la descripció de la fase i el comportament volumètric dels fluids hidrocarburs, particularment en la regió crítica, respecte a les equacions cúbiques. Manté la seva facilitat de tractament, usant T_c , P_c , i ω com les úniques constants dels components purs.

En el 1999 Giorgio S. Soave [6] torna a publicar una modificació de l'equació d'estat Soave-BWR on s'explica que el terme $C\rho^2$ té un efecte insignificant sobre el comportament de l'equació d'estat. Aquest terme es va negligir i l'equació d'estat es va simplificar a **l'equació d'estat de Soave-BWR (1999):**

$$Z = \frac{P}{RT\rho} = 1 + B\rho + D\rho^4 + E\rho^2(1 + F\rho^2) \cdot \exp(-F\rho^2) \quad [3.18]$$

on:

P : Pressió absoluta de la substància (bars)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

ρ : densitat de la substància (kmol/m^3)

B, D, E, F: paràmetres de l'equació que es determinen per a cada substància en forma generalitzada [6]

R: Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar m}^3}{\text{K kmol}}$

Una menor quantitat de termes en l'equació d'estat significa potencialment una precisió menor, però al mateix temps, una menor quantitat de restriccions addicionals. Si es trien correctament, el resultat final potser fins i tot sigui una millora.

L'equació d'estat proposada per G. S. Soave el 1999 és una versió simplificada de l'equació [3.17] que va publicar en un treball anterior [7]. Tot i la seva menor quantitat de termes, es van millorar les seves restriccions de paràmetres de comportament al llarg de les isoterms crítiques. Tractar Z_c com a paràmetre independent (en l'equació [3.17], Z_c s'expressava com una funció del factor acèntric) va millorar la predicció de les pressions de vapor i les densitats de compostos purs no polars.

3.2. Interès actual de les equacions d'estat tipus BWR

Les nostres necessitats pel que fa a les formes i mitjans bàsics per la producció, conservació, transport, emmagatzematge, etc., de béns avui en dia ens condueix cap a la recerca d'un procediment, formula o mètode que ens permeti conèixer el comportament d'aquests.

L'aplicació al camp dels fluids i sobretot en els que són utilitzats com a refrigerants, davant l'augment de l'ús dels mateixos en l'actualitat així com en el futur. I també la seva limitació normativa dels mateixos per problemes mediambientals, fa que la predicció de les característiques en les condicions de treball del fluid desitjat sigui molt important.

En aquest treball es vol ressaltar a partir d'articles i estudis tècnics realitzats al llarg dels últims 20 anys, l'interès actual en les equacions d'estat tipus BWR. L'objectiu generalitzat de la majoria dels estudis és a partir de les modificacions de l'equació d'estat BWR la millora en la precisió de la predicció de les propietats termodinàmiques dels fluids, així com la generalització de l'equació per a tota mena de fluids.

A continuació s'exposen estudis i articles on s'estudià les equacions d'estat tipus BWR en els últims 20 anys.

"The modification and generalization of BWR equation" (2001) [16]. L'objectiu d'aquest estudi va ser realitzar una modificació i generalització de l'equació utilitzant algunes funcions termodinàmiques conegudes. En aquest treball, els vuit paràmetres de l'equació BWR es correlacionen amb el factor acèntric i s'obtenen pràcticament tots els paràmetres de l'equació mitjançant la correlació de dades experimentals.

"Sensitivity of pipeline gas flow model to the selection of the equation of state" (2009) [17]. En aquest article s'investiga les implicacions de la selecció de l'equació d'estat per al model de flux d'una canonada. Aquest estudi es desenvolupa amb les equacions d'estat Redlich-Kwong i Benedict-Webb-Rubin. L'objectiu d'aquest article és centrar un model de flux transitori de gasos amb l'aplicació de diverses equacions d'estat, incloses les que s'utilitzen amb freqüència en la indústria del gas i el petroli. Aquest article ha considerat les possibles millores en la precisió de simulació estudiant la influència de l'equació d'estat en el model de flux no isotèrmic, que s'utilitza en l'avaluació de les estratègies de control i operació del gasoducte terrestre típic.

"Comparison of the prediction power of 23 generalized equations of state: Part I. Saturated thermodynamic properties of 102 pure substances" (2010) [18]. El treball estudia el poder de predicció de 23 equacions d'estat generalitzades i s'han avaluat 102 compostos purs. La precisió de les prediccions de la majoria de les equacions d'estat estudiades és bona i aproximadament en el mateix rang (les diferències no són significatives) per a totes les propietats termodinàmiques excepte el volum del líquid saturat i la capacitat calorífica isobàrica del líquid saturat, una de les equacions emprades per l'estudi ha estat l'equació d'estat Benedict-Webb-Rubin-Starling (1973).

"Comparison of equations of-state with P-p-T experimental data of binary mixtures rich in CO₂ under the conditions of pipeline transport" (2014) [19]. L'estudi tracta del transport de diòxid de carboni que és una característica essencial de la captura i emmagatzematge de carboni. Per dissenyar xarxes de transport de CO₂, és important tenir un coneixement precís de les propietats. Per a una ràpida avaluació de les opcions de transport, l'equació d'estat cúbica simple pot ser suficient, però per a mesures precises dels fluxos de CO₂ necessaris per a finalitats fiscals, es pot exigir una equació d'estat no-analítica més precisa. Per això es realitza una comparativa entre diferents equacions d'estat on es poden veure que se seleccionen diferents modificacions de l'equació BWR.

"Derivative Properties from High-Precision Equations of State"(2014) [20]. En aquest estudi es va investigar el comportament de propietats derivades de les equacions d'estat. S'utilitzen les equacions d'estat Schmidt-Wagner i Jacobsen-Stewart per a la predicció de les propietats en deu compostos purs diferents d'hidrocarburs no polars, hidrocarburs cíclics no polars, compostos polars i refrigerants. Les estimacions es van comparar amb les dades experimentals d'aquests.

"PVT modeling of reservoir fluids using PC-SAFT EoS and Soave-BWR EoS" (2015) [21]. En el treball s'ha realitzat una avaluació integral de PC-SAFT i Soave-BWR, en comparació amb SRK i PR, pel que fa al seu potencial en el modelatge de PVT de fluids en el jaciment. Tant PC-SAFT com Soave-BWR són molt millors que SRK i PR en el càlcul de densitat dels components lleugers i pesats ben definits en els fluids del reservori a un ampli rang de temperatura i pressió. En resum, PC-SAFT i Soave-BWR tenen grans potencials en aplicacions relacionades amb els fluids dels jaciments de petroli, inclòs el modelatge de PVT.

"Thermodynamic properties of real gases and BWR equation of state" (2015) [22]. L'objectiu d'aquest article és avaluar els valors de compliment de la capacitat calorífica específica que es va calcular utilitzant l'equació d'estat BWR i els valors coneguts experimentalment de la capacitat calorífica específica de la substància. En l'àmbit del compliment dels valors p-v-T obtinguts de l'equació BWR amb dades experimentals sobre temperatura, els valors d'energia obtinguts i les dades experimentals també mostren un bon compliment. Per tant, es podria utilitzar el procediment per a l'obtenció d'aquestes propietats, per exemple, per als hidrocarburs, per a les quals l'equació BWR dona un resultat molt més precís amb dades mesurades empíricament.

"Benedict-Webb-Rubin Equation of State for an alternative fuel, Dimethyl ether, and Estimation of Thermophysical Properties" (2016) [23]. Els membres del grup de recerca, organitzats principalment per l'Institut de Seguretat de Gas d'alta pressió i el Centre de Gas Lliquat del Petroli del Japó, han investigat intensament propietats termofísiques per establir instruccions de seguretat per a DME (Dimetil èter) . Aquest estudi és una activitat d'aquest projecte. Per tant, la relació P-v-T i la pressió de vapor es van mesurar. Utilitzant la corresponent teoria de l'estat i dades experimentals va determinar les vuit constants de BWR. L'equació BWR proporciona diverses propietats físiques amb gran precisió.

4. FLUIDS REFRIGERANTS PURS ESTUDIATS EN EL TREBALL

4. FLUIDS REFRIGERANTS PURS ESTUDIATS EN EL TREBALL

4.1. Fluids purs refrigerants estudiats en el TFG i paràmetres caracteritzadors

Entre els 23 refrigerants purs escollits per l'estudi en aquest TFG s'han escollit amb l'objectiu de representar diferents famílies de refrigerants com els hidrofluorocarbons (HFC), hidro fluoro olefines (HFO), perfluorocarbons (PFC), refrigerants naturals, hidrocarburs (HC) i hidrofluorèter (HFE). No s'han seleccionat refrigerants de les famílies dels clorofluorocarbons (CFC) i hidroclorofluorocarbons (HCFC), ja que els refrigerants d'aquestes dues famílies ja no s'utilitzen en equips de refrigeració donat que són perjudicials per al medi ambient (contribueixen a la destrucció de la capa d'ozó).

Fluid Nº	Fórmula	Fluid	T _c (K)	P _c (bars)	Z _c	ω	PM (kg/kmol)	μ (Debies)	ρ _c (kg/m ³)	v _c (cm ³ /mol)	T _b (K)	T _{triple} (K)
1	CF ₄	R-14	227,5	37,5	0,2788	0,1785	88,01	0,000	625,66	140,659	145,10	89,54
2	CH ₃ F	R-41	317,3	59,0	0,2404	0,2004	34,03	1,851	316,51	107,527	194,84	129,82
3	CH ₂ F ₂	R-32	351,3	57,8	0,2429	0,2769	52,02	1,978	424,00	122,698	221,50	136,34
4	CHF ₃	R-23	299,3	48,3	0,2582	0,2630	70,01	1,649	526,50	132,979	191,13	118,02
5	CHF ₂ -CH ₃	R-152a	386,4	45,2	0,2523	0,2752	66,05	2,262	368,00	179,486	249,13	154,56
6	CF ₃ -CH ₂ F	R-134a	374,2	40,6	0,2600	0,3268	102,03	2,058	511,90	199,320	247,08	169,85
7	CF ₃ -CH ₃	R-143a	345,9	37,6	0,2550	0,2615	84,04	2,340	431,00	194,991	225,91	161,34
8	CF ₃ -CHF ₂	R-125	339,2	36,2	0,2684	0,3052	120,02	1,563	573,58	209,248	225,06	172,52
9	CF ₃ CH ₂ CHF ₂	R-245fa	427,2	36,5	0,2670	0,3776	134,05	1,549	516,09	259,740	288,29	171,05
10	CHF ₂ CF ₂ CH ₂ F	R-245ca	447,6	39,4	0,2701	0,3546	134,05	1,740	525,47	255,102	298,41	191,50
11	CF ₃ CH ₂ CF ₃	R-236fa	398,1	32,0	0,2666	0,3772	152,04	1,982	551,29	275,785	271,66	179,60
12	CF ₃ CHFCHF ₂	R-236ea	412,4	34,2	0,2684	0,3688	152,04	1,129	564,97	269,108	279,32	170,00
13	CF ₃ CHFCHF ₃	R-227ea	374,9	29,3	0,2685	0,3574	170,03	1,456	594,25	286,123	256,81	146,35
14	CH ₃ CH ₂ F	R-161	375,3	50,1	0,2557	0,2162	48,06	1,940	301,81	159,235	235,60	130,00
15	CF ₃ CF ₃	R-116	293,0	30,5	0,2815	0,2566	138,01	0,000	613,33	225,023	195,06	173,10
16	CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	R-365mfc	460,0	32,7	0,2669	0,3775	148,08	3,807	473,84	312,501	313,30	239,00
17	CH ₃ -O-CF ₃	RE-143a	377,9	36,4	0,2489	0,2889	100,04	2,320	465,00	215,140	249,57	240,00
18	CH ₂ =CF-CF ₃	R-1234yf	367,9	33,8	0,2652	0,2760	114,04	2,480	475,55	239,809	243,70	220,00
19	CHF=CH-CF ₃	R-1234ze(E)	382,5	36,3	0,2664	0,3130	114,04	1,270	489,24	233,101	254,18	168,62
20	NH ₃	R-717	405,4	113,3	0,2545	0,2560	17,03	1,470	225,00	75,690	239,82	195,50
21	CO ₂	R-744	304,1	73,8	0,2746	0,2239	44,01	0,000	467,60	94,118	194,69	216,59
22	CH ₃ (CH ₃) ₃	R-600a	407,8	36,3	0,2759	0,1835	58,12	0,132	225,50	257,748	261,40	113,73
23	CH ₂ =CH ₂	R-1150	282,4	50,4	0,2812	0,0866	28,05	0,000	214,25	130,941	169,38	103,99

Temperatura normal de sublimació

Taula 4.1.- Taula descriptiva amb els 23 fluids seleccionats per a estudiar al TFG i els seus paràmetres caracteritzadors

4.2. Aplicacions dels refrigerants estudiats en el TFG

En la Taula 4.2 es dona la descripció de les característiques i aplicacions de les 23 substàncies escollides per l'estudi en aquest TFG classificades en famílies de refrigerants.

Nomenclatura del refrigerant [fórmula química]	Característiques	Aplicacions
HFC (Hidrofluorocarbons)		
R-134a [CF ₃ -CH ₂ F]	Baixa toxicitat. No és inflamable. No té efecte en la capa d'ozó. [43]	Substitut del R12 en les noves instal·lacions. S'utilitza en l'aire condicionat de vehicles de motor i per al transport frigorífic a temperatures positives [43]
R-125 [CF ₃ -CHF ₂]	Gas incolor i inodor. Potencial d'esgotament de l'ozó zero. No deixa residus i és no corrosiu. [79]	És un agent de supressió de foc. S'utilitza per substituir el R22. [78]
R-143a [CF ₃ -CH ₃]	Gas incolor. Molt inflamable i alta estabilitat química. Gas d'efecte hivernacle potent. [77]	S'utilitza com a refrigerant tant per si mateix o més comunament com a component de mescles. Per a sistemes comercials a temperatures baixes i mitjanes. [44]
R-152a [CHF ₂ -CH ₃]	Gas incolor. Té un potencial d'esgotament de l'ozó zero. [74]	Recentment aprovat per a l'ús en aplicacions d'automòbils com una alternativa al R-134a. S'empra en molts productes d'aerosol de consum. [74]
R-161 [CH ₃ CH ₂ F]	Gas extremadament inflamable. Pot causar asfíxia pel desplaçament de l'aire. [55]	És un refrigerant amb baixa utilitat. Es va aprovar com a alternativa al R-22, encara que no s'utilitza a escala comercial. [60]
R-227ea [CF ₃ CHF ₂ CF ₃]	És un gas incolor no combustible, gas irritant. Té un potencial d'esgotament de l'ozó zero. [62]	Sistemes de supressió d'incendis. S'empra com a propulsor d'aerosols en els inhaladors medicinals de tractament per l'asma. [62 i 63]
R-23 [CHF ₃]	Gas incolor i no inflamable. És un potent gas hivernacle. Baixa toxicitat [65]	Utilitzat com supressor del foc. Aplicacions medicinals com bancs de sang. Plantes de producció farmacèutiques. [65]
R-236ea [CF ₃ CHF ₂ CF ₂]	Gas irritant. No inflamable. [67]	Refrigerant en refrigeradors i bombes de calor industrials d'alta temperatura. [68]

R-236fa [CF₃CH₂CF₃]	Gas incolor. Gas estable, irritant i asfixiant. Gas d'efecte hivernacle. No és fàcilment biodegradable. [82]	S'utilitza per a l'elaboració de matèries primeres. S'empra com agent de supressió d'incendis. [82 i 70]
R-245ca [CHF₂CF₂CH₂F]	És un gas molt inflamable. Tòxic per inhalació [72]	S'ha proposat com a substitut del R-123 en les refredadores centrífugues de baixa pressió. [73]
R-245fa [CF₃CH₂CHF₂]	Gas incolor i no té potencial d'esgotament de l'ozó i té baixa tòxic. [59]	S'utilitza en algunes aplicacions de refrigeració i aire condicionat [75]. També s'usa com a fluid en cicles orgànics de Rankine (ORC).
R-32 [CH₂F₂]	Gas incolor. Té zero potencial d'esgotament de l'ozó. És lleugerament inflamable. [71].	S'empra en instal·lacions noves i en temperatures altes. [71].
R-41 [CH₃F]	És un gas no tòxic. Inflamable a temperatura i pressió ambient. No destructiu per la capa d'ozó. Gas d'efecte hivernacle. [76]	S'utilitza en la fabricació de semiconductors i productes electrònics. S'empra com a supressor del foc. [80]
R-365mfc [CF₃CH₂CF₂CH₃]	És inflamable i irritant en la pell i mucoses. Líquid incolor i estable. [66]	Important en la producció d'escumes rígides de poliuretà. [81]
HFO (Hidro Fluoro Olefines)		
R-1234yf [CH₂=CF-CF₃]	Gas incolor i lleugerament inflamable. [69].	Refrigerant en sistemes d'aire de vehicles de motor. Només per instal·lador professionals, no recomanat per a usuaris particulars. [69].
R-1234ze(E) [CHF=CH-CF₃]	Gas incolor, lleugerament inflamable. No malmet la ca d'ozó. Baixa toxicitat. [86].	Refrigerant de vehicles de motor. S'empra com a propulsor d'aerosol. En sistemes d'aire condicionat. En temperatures altes i mitges. Instal·lacions noves. [69].
PFC (Perfluorocarbons)		
R-116 [CF₃CF₃]	Gas incolor i inflamable. És asfixiant en altes concentracions. Gas d'efecte hivernacle [64].	Refrigerant d'ús industrial i professional. S'empra en la producció de components electrònics i fotovoltàics.[61]

R-14 [CF₄]	Gas incolor i no inflamable. Gas d'efecte hivernacle i molt estable. Potser narcòtic en altes concentracions [83]	Ús de refrigerant a baixa temperatura. S'empra en la micro-fabricació d'electrònica. [27]
Refrigerants naturals (RN)		
R-744 [CO₂]	Gas incolor i no inflamable. És un important gas d'efecte hivernacle. [53]	Refrigeració per als sectors de l'alimentació i la distribució minorista. Refrigeració per a transport. [51]
R-717 [NH₃]	Gas incolor i inflamable. Té una olor penetrant i desagradable. Tòxic [47 i 49]	Fabricació de fertilitzants. L'amoniac anhidric s'empra en la indústria de la refrigeració per la seva alta eficiència de conversió d'energia. [47 i 48]
HC (Hidrocarburs)		
R600a [CH(CH₃)₃]	Gas inflamable i incolor. Baix impacte ambiental. No tòxic [40 i 42]	Refrigeració domèstica o en petits aparells de refrigeració comercial. [41]
R-1150 [CH₂=CH₂]	Gas incolor i molt inflamable. És més lleuger que l'aire, incompatible amb forts agents oxidants. [84]	Ús per a la fabricació de components electrònics. Gas combustible per a la soldadura. [46]
HFE (Hidrofluorèter)		
RE-143a [CH₃-O-CF₃]	És incolor i és inflamable Refrigerant de la família dels èters. Gas d'efecte hivernacle. [85]	Mesclat amb altres refrigerants de la família dels èters són potencials alternatives per a la substitució del R-22. [28]

Taula 4.2.- Taula descriptiva de les característiques i aplicacions de les 23 substàncies escollides per l'estudi en aquest TFG classificades en famílies de refrigerants.

**5. ESTUDI DE L'EQUACIÓ
D'ESTAT CÚBICA DE PENG-
ROBINSON (1976) PER A
DETERMINAR PROPIETATS
TERMODINÀMIQUES DE FLUIDS
REFRIGERANTS PURS**

5. ESTUDI DE L'EQUACIÓ D'ESTAT CÚBICA DE PENG-ROBINSON (1976) PER A DETERMINAR PROPIETATS TERMODINÀMIQUES DE FLUIDS REFRIGERANTS PURS

5.1. Formulació matemàtica de l'equació d'estat cúbica de Peng-Robinson (1976)

L'equació d'estat cúbica Peng-Robinson equació.[5.1] és la successora de les equacions de Redlich-Kwong (1949) [8] i Soave- Redlich-Kwong (1972) [9], pioneres en modificar el terme atractiu per tal de millorar la predicció del comportament d'aquestes. Així l'equació de RK defineix el terme atractiu ajudant-se d'una funció $\alpha(T)$ per tal de millorar el comportament de l'equació de van der Waals, mentre que l'equació cúbica d'estat SRK va un pas més enllà i la mateixa funció depèn alhora del factor acèntric $\alpha(T, \omega)$ millorant així la predicció de l'equació anterior, permetent fer una encertada predicció de la pressió de saturació de les substàncies pures (sobretot les substàncies no-polars i dèbilment polars).

Posteriorment, Peng-Robinson (1976) [10] van desenvolupar una nova modificació en el denominador del terme atractiu, que gairebé no oferia moltes millores en la predicció de la pressió de saturació de substàncies pures (no-polars o dèbilment polars) enfront l'equació d'estat SRK, tot i que en la zona del punt crític dona resultats més precisos dels volums específics i també millora la predicció dels volums específics en la fase líquida. Aquest fet va comportar que aquesta nova equació d'estat tingués un ressò important en la indústria del petroli i en la indústria del gas (sector gasista).

S'observa que la morfologia de l'equació cúbica d'estat de Peng-Robinson és la mateixa que totes les equacions d'estat cúbiques tipus vdW, però el que marca la diferència es troba en el denominador terme atractiu.

Equació d'estat cúbica de Peng-Robinson (1976):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad [5.1]$$

on:

P: Pressió absoluta de la substància (bars o Pa)

v: Volum específic de la substància (m^3/kmol)

T: Temperatura absoluta de la substància (K)

b: Constant "b" de l'equació d'estat (m^3/kmol). Està relacionada amb volum ocupat per les molècules de la substància. És funció de T_c i P_c i R

a(T): Constant "a" de l'equació d'estat [$\text{bar}(\text{m}^3/\text{kmol})^2$]. Està relacionada amb l'atracció de les molècules.

És una funció de T_c , P_c , $T_r = T/T_c$, R i ω (factor acèntric)

¹R: Constant universal dels gasos : $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

En l'equació [5.1] s'observen clarament dos termes. El primer, referent a les forces de repulsió, només depèn de la constant universal dels gasos i la temperatura en el numerador, i en el denominador depèn de la diferència entre volum total i volum ocupat per les molècules. El segon terme és una mica més complex i el que ha patit més modificacions al llarg del temps. Així el segon terme fa referència a l'atracció de les molècules de la substància en qüestió i es defineix com un quocient. En el numerador es troba una funció a(T) que depèn de T_c , P_c , T_r , R i ω , i al denominador

¹ En el full de càlcul MS-Excel programat pel càlcul de l'equació Peng-Robinson el valor de R és: $R = 8,31447(\text{cm}^3 \cdot \text{MPa}/\text{mol} \cdot \text{K})$.

trobem un polinomi de segon grau en el volum específic (v) on apareix el volum ocupat per les molècules de la substància (o co-volum b).

Si per a una determinada substància es coneix la pressió (P) i la temperatura (T), i es vol saber el volum específic (v), es pot escriure la mateixa Equació [5.1] en forma de polinomi on realment s'observa que es tracta d'una equació de tercer grau o equació cúbica en v :

$$v^3 - \left(\frac{RT}{P} - b\right)v^2 + \left(\frac{a(T)}{P} - 2\frac{RT}{P}b - 3b^2\right)v - \left(\frac{a(T)b}{P} - \frac{RT}{P}b^2 - b^3\right) = 0 \quad [5.2]$$

on:

P : Pressió absoluta de la substància (bars)

v : Volum específic de la substància ($m^3/kmol$)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

b : Constant "b" de l'equació d'estat ($m^3/kmol$). Està relacionada amb volum ocupat per les molècules de la substància. És funció de T_c i P_c i R

$a(T)$: Constant "a" de l'equació d'estat [$bar(m^3/kmol)^2$]. Està relacionada amb l'atracció de les molècules. És una funció de T_c , P_c , $T_r = T/T_c$, R i ω (factor acèntric)

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{bar \cdot m^3}{K \cdot kmol}$

Una vegada s'ha desenvolupat el polinomi de tercer grau en el volum específic (v), es defineixen els diferents paràmetres de l'equació d'estat de Peng-Robinson:

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(T_r) \quad [5.3]$$

$$b = 0,0777961 \frac{R T_c}{P_c} \quad [5.4]$$

On $a_c = a(T_c)$ i $\alpha(T_r)$ és defineixen com:

$$a_c = a(T_c) = 0,4572355 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad [5.5]$$

$$\alpha(T_r) = [1 + F(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad \text{Funció "alpha de Soave"} \quad [5.6a]$$

$$F = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2 \quad \text{Valor de } ^2F \text{ en PR original} \quad [5.6b]$$

On ω és el factor acèntric de la substància. Aquest és un paràmetre característic que ve tabulat per la majoria de les substàncies. Veure Taula 4.1 el valor del factor acèntric pels fluids refrigerants estudiats en aquest TFG.

En l'Annex A.5 s'explica en detall com s'obtenen els valors de a_c , b i del factor de compressibilitat crític (Z_c). Z_c en aquest cas és el valor del factor de compressibilitat crític de l'equació d'estat de Peng-Robinson i val $Z_c = 0,3074$. És un valor únic per a totes les substàncies, ja que l'equació de Peng-Robinson és una equació d'estat de dues constants.

Si es torna a l'Equació [5.2], ja s'ha comentat que es tracta d'una equació cúbica en el volum específic (v). Aquesta equació es pot transformar en una equació cúbica en el factor de compressibilitat (Z) basant-se en el següent:

² **NOTA:** L'anotació utilitzada en els fulls de càlcul MS-Excel és: $\kappa = F$

$$Z = \frac{P v}{R T} \quad [5.7] \quad \longrightarrow \quad v = \frac{R T}{Z} \quad [5.8]$$

Substituint l'Equació [5.8] en l'Equació [5.2] i operant queda l'equació cúbica en Z:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad [5.9]$$

on:

Z: factor de compressibilitat de la substància a les condicions de P i T: $Z = \frac{P v}{R T}$

A: Paràmetre adimensional definit com: $A = \frac{a(T)P}{R^2 T^2}$ [5.10]

B: Paràmetre adimensional definit com: $B = \frac{b P}{R T}$ [5.11]

Una vegada es té per una substància donada a unes determinades condicions de P i T construïda la cúbica en el volum específic (v) o en el factor de compressibilitat (Z), se cerquen les solucions. En l'Annex A.7 es donen les fórmules analítiques per la resolució de la cúbica. Aquestes fórmules analítiques són les que s'han introduït en els fulls de càlcul MS-Excel per l'equació de Peng-Robinson. Els resultats obtinguts en la resolució analítica de la cúbica se'ls hi aplica una iteració del mètode de Newton-Raphson per a garantir la bona precisió en la solució obtinguda (les correccions en la solució de la cúbica resultants de l'aplicació d'això són en tots els casos de l'ordre de 10^{-15} quan es resol la cúbica en el factor de compressibilitat, equació. [5.9]). En els fulls de càlcul MS-Excel emprats pel càlcul es resol la cúbica en el factor de compressibilitat (Z).

Una vegada resolta la cúbica, equació [5.2] en el volum específic o equació [5.9] en el factor de compressibilitat, pot donar:

- a) Dues solucions complexes conjugades i una real, en aquest cas d'obtenir solament una solució real només es troba una fase.
- b) Tres solucions reals de valor diferent (o igual en el cas del punt crític). En les tres solucions reals l'arrel positiva més petita és la que fa referència a la fase líquida, la positiva més gran és la que fa referència a la fase vapor, mentre que la intermèdia no té cap significat físic. En el cas que tinguin el mateix valor és el punt crític de la substància on conflueixen a la vegada la fase gas, vapor, líquida.

D'altra banda, per a calcular la fugacitat o el coeficient de fugacitat (ϕ) d'una substància pura (d'acord amb l'equació d'estat de Peng-Robinson) en fase líquida i fase vapor (i també en fase gas) s'usen les següents equacions (Annex A.5):

$$\ln \frac{f_v}{P} = \ln \phi_v = (Z_v - 1) - \ln(Z_v - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left[\frac{Z_v + (\sqrt{2} + 1)B}{Z_v + (\sqrt{2} - 1)B} \right] \quad [5.12]$$

$$\ln \frac{f_L}{P} = \ln \phi_L = (Z_L - 1) - \ln(Z_L - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left[\frac{Z_L + (\sqrt{2} + 1)B}{Z_L + (\sqrt{2} - 1)B} \right] \quad [5.13]$$

Així com, per a calcular l'entalpia de vaporització (Δh_v) i l'entropia de vaporització (Δs_v) s'usa la següent expressió (Annex A.5):

$$\Delta h_v(T) = R T \ln \left(\frac{v_v^s - b}{v_L^s - b} \right) - \frac{T}{2\sqrt{2}b} \frac{da(T)}{dT} \ln \frac{[v_v^s - (\sqrt{2}-1)b] \cdot [v_L^s + (\sqrt{2}+1)b]}{[v_v^s + (\sqrt{2}+1)b] \cdot [v_L^s - (\sqrt{2}-1)b]} \quad [5.14]$$

$$\Delta s_v(T) = \frac{\Delta h_v(T)}{T} \quad [5.15]$$

Pel càlcul de l'entalpia i l'entropia de vaporització (Δh_v i Δs_v respectivament) amb aquesta "alpha" es requereix calcular la derivada de $a(T)$ respecte a la temperatura:

$$\frac{da(T)}{dT} = \frac{a_c}{T_c} \frac{d\alpha(T_r)}{dT_r} \quad [5.16]$$

Fent operacions queda finalment:

$$\frac{da(T)}{dT} = - \frac{a_c}{T_c} \cdot F \cdot \sqrt{\frac{\alpha(T_r)}{T_r}} \quad [5.17]$$

Pel cas de l'equació de Peng-Robinson original (1976) [10], el valor de "F" en forma generalitzada en funció del factor acèntric ve donat per l'equació [5.6b]. En un article de Forero-Velásquez (2012) [24] es donen els valors òptims de "F" de la funció "alpha" de Soave, emprant l'equació d'estat de Peng-Robinson per a 71 substàncies pures (hidrocarburs, compostos inorgànics - CO₂, N₂, O₂, SO₂, amoníac, aigua -, refrigerants HCFC i HFC, i alcohols).

5.2. Càlcul de les propietats termodinàmiques P_s , v_v^s i v_L^s amb l'equació d'estat cúbica de Peng-Robinson (1976) fixada una temperatura T

Seguidament es procedeix a comentar el procediment pel càlcul de la pressió de saturació (P_s) i els volums del vapor i líquid saturat (v_v^s i v_L^s respectivament) fent ús de l'equació d'estat de Peng-Robinson en la seva versió original (1976).

Donada una temperatura (T) d'un fluid seleccionat entre el punt triple i el punt crític ($T_{PT} \leq T \leq T_C$) s'estima un valor inicial de la pressió de saturació ($P^{s(0)}$) emprant la correlació de Lee-Kesler [5] equacions [5.18 a 5.23]. A continuació, pel valor de T i de $P^{s(0)}$ es resol l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson per trobar les arrels del líquid (valor menor a Z o v) i del vapor (valor major de Z o v), els quals es denoten com Z_L^s ó v_L^s i Z_v^s ó v_v^s , respectivament. Aquests valors s'utilitzen llavors en l'expressió apropiada del coeficient de fugacitat per a l'equació d'estat per a obtenir f_v i f_L . Finalment es comparen f_v i f_L .

- Si f_L és, dins d'una tolerància especificada, igual a f_v la pressió de saturació suposada és la correcta.
- Si $f_L > f_v$, la pressió de saturació suposada és massa baixa.
- Si $f_v > f_L$ la pressió de saturació suposada és massa alta.

En els casos b i c es millora el valor de la pressió de saturació suposada en cada iteració (de $P^{(n-1)}$ a $P^{(n)}$), d'acord a com s'indica en la Figura 5.1.

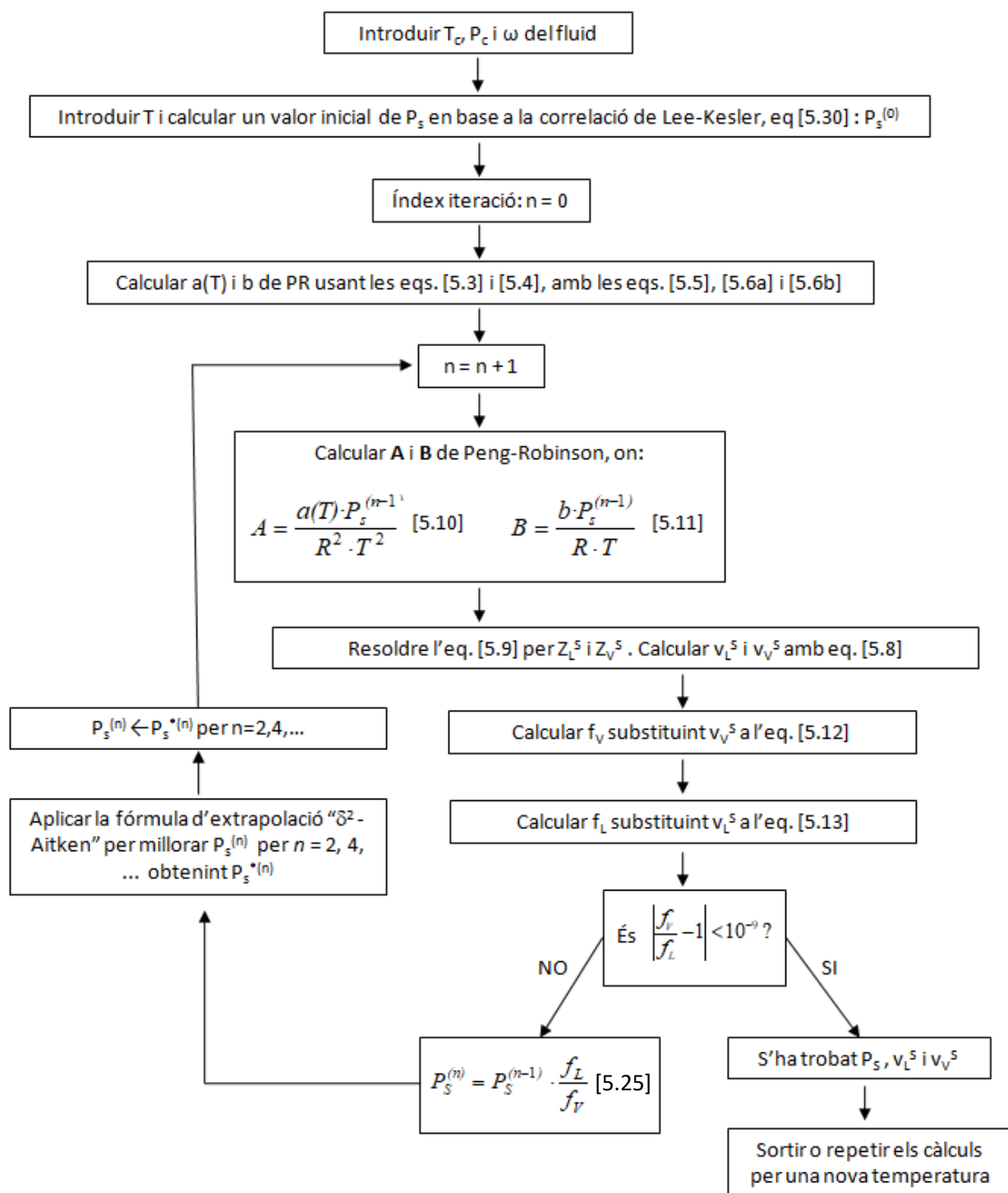


Figura 5.1.- Esquema de càlcul de la pressió de saturació P_s i els volums de vapor i líquid saturat v_V^s i v_L^s d'un fluid pur a una temperatura T en base a l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) [4]

Per tal d'accelerar la convergència s'ha introduït la fórmula d'extrapolació " δ^2 - Aitken" ("Aitken's delta squared extrapolation") [87] ó [88], adaptada al nostre cas pel càlcul de la pressió de saturació: l'Equació [5.24]. En la Figura 5.2, 5.3 i 5.4 s'observa l'esquema que s'obté de la convergència en la pressió de saturació en 3 iteracions per a valors de la temperatura (T) allunyada de la temperatura crítica (T_c) del fluid. Per a valors de la temperatura (T) propers a la temperatura crítica (T_c) del fluid, la convergència s'assoleix en 5 iteracions independentment del fluid estudiat. Si no s'aplica l'accelerador de la convergència " δ^2 - Aitken" es requereixen entre 10 i 18 iteracions per assolir la convergència.

Aquest procediment es va programar en la realització del PFC d'en Carlos Lopez [33] en un full de càlcul MS-Excel (veure Figura 5.2) s'ha emprat per al càlcul de l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976). El procediment de càlcul donat en la Figura 5.1 també s'utilitza en el full de càlcul MS-Excel que optimitza el paràmetre F de l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson, el qual s'obté utilitzant l'eina Solver de MS-Excel a partir de dades experimentals de propietats de saturació d'un determinat fluid (veure Apartat 5.4).

Per cadascun dels 23 fluids, el conjunt de les “dades experimentals” de les propietats termodinàmiques de saturació (temperatura de saturació, pressió de saturació, volum de líquid saturat, volum de vapor saturat, l'entalpia de vaporització i l'entropia de vaporització) s'han extret del web del National Institute of Standards and Technology (NIST) [38] o bé de la base de dades del software REFPROP 9.1 del NIST (Standard Reference Data Base 23) [39].

La correlació de Lee-Kesler (1976) per a obtenir un valor inicial de la pressió de saturació d'un fluid pur, $P_s^{(0)}$, és [5]:

$$\ln(P_{rs}) = f^{(0)}(T_r) + \omega \cdot f^{(1)}(T_r) \quad [5.18]$$

on:

$$f^{(0)}(T_r) = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln(T_r) + 0,169347 T_r^6 \quad [5.19]$$

$$f^{(1)}(T_r) = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln(T_r) + 0,43577 T_r^6 \quad [5.20]$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad [5.21]$$

$$P_{rs} = \frac{P_s^{(0)}}{P_c} \quad [5.22]$$

$$P_s^{(0)} = P_{rs} P_c \quad [5.23]$$

on:

$P_s^{(0)}$: Valor inicial de la pressió de saturació del fluid (MPa) a la temperatura T (K)
 P_{rs} : Pressió reduïda de saturació del fluid (adimensional) a la temperatura reduïda T_r
 P_c : Pressió crítica del fluid (MPa)
T: Temperatura del fluid a la que es vol cercar la pressió de saturació per Lee-Kesler (K)
 T_r : Temperatura reduïda del fluid (adimensional), definida en l'Eq. [5.21]
 T_c : Temperatura crítica del fluid (K)
 ω : Factor acèntric del fluid (adimensional)
Els valors de T_c , P_c i ω dels fluids estudiats es donen en la Taula 4.1.

La fórmula d'extrapolació “ δ^2 - Aitken” (“Aitken's delta squared extrapolation”), aplicada al nostre cas per la determinació de la pressió de saturació, en la iteració “n” (on $n = 2, 4, \dots$) és:

$$P_s^{*(n)} = P_s^{(n)} - \frac{(P_s^{(n)} - P_s^{(n-1)})^2}{P_s^{(n)} - 2P_s^{(n-1)} + P_s^{(n-2)}} \quad [5.24]$$

on:

$P_s^{(n-2)}, P_s^{(n-1)}, P_s^{(n)}$: Valors de les pressions de saturació en les iteracions “n-2”, “n-1”, “n” (MPa)
 $P_s^{*(n)}$: Valor de la pressió de saturació en la iteració “n” a partir de l'extrapolació “ δ^2 - Aitken” (MPa)

En les Figures 5.2, 5.3 i 5.4 es mostra la determinació de la pressió de saturació (P_s) del fluid refrigerant R-1234ze(E) per a la temperatura $T=267,5$ K fent ús de l'equació d'estat de Peng-Robinson (1976) en la versió original. En aquest cas gràcies a la fórmula d'extrapolació " δ_2 - Aitken" i la correlació de Lee-Kesler la convergència s'ha produït en tan sols tres iteracions.

En la Figura 5.2 es mostra el full de càlcul MS-Excel on s'indiquen les propietats de saturació extrems del NIST (T_c , P_c , ω) del fluid R-1234ze(E). El càlculs s'han realitzat donada la $T=267,5$ K. Els càlculs en la primera iteració on es pren el valor de $P_s^{(0)}=0,17503499$ MPa com valor inicial a partir de la correlació Lee-Kesler, seguidament es calcula el valor de $P_s^{(1)}=0,17449299$ MPa, Equació [5.25] i el quocient de fugacitats $f_v/f_L=1,00310614$. Com el quocient de fugacitats no compleix que $|f_v/f_L - 1| < 10^{-9}$, es continua amb el càlcul.

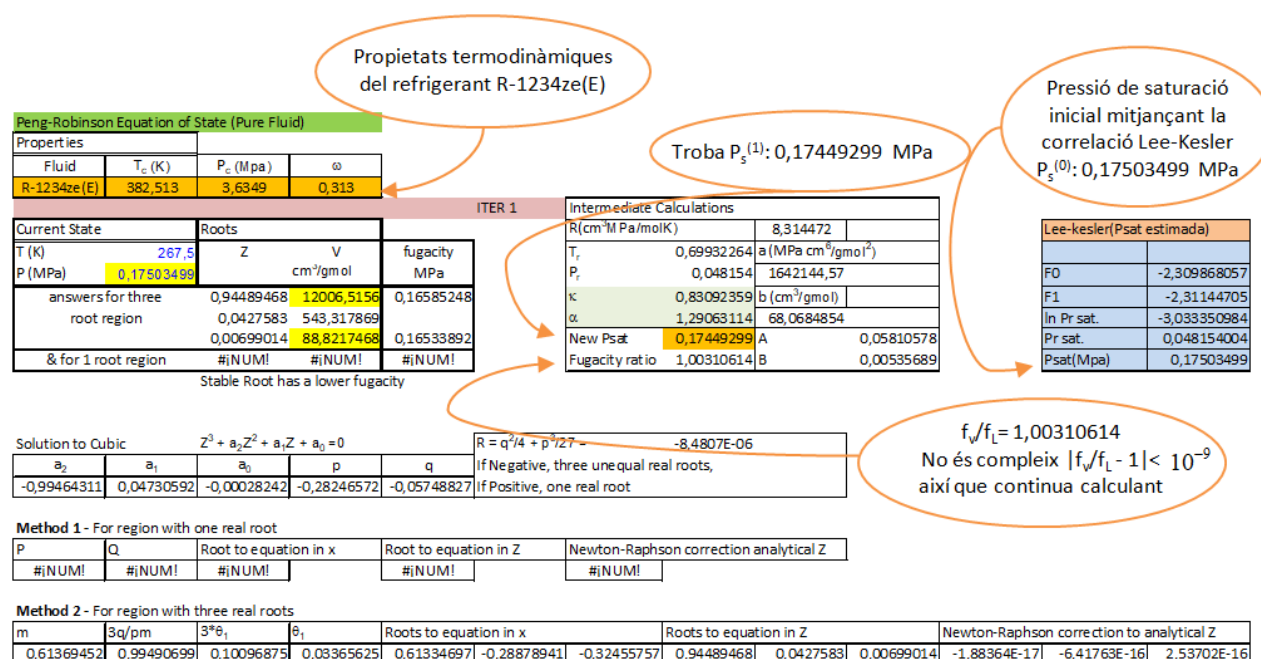


Figura 5.2.- Iteració 1 del càlcul de la Pressió de saturació (P_s) del fluid R-1234ze(E) a una temperatura $T=267,5$ K en base a l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) en la seva versió original.

En la iteració 2 (Figura 5.3) es mostra el full de càlcul MS-Excel on es presenta el càlcul de la pressió de saturació agafant la $P_s^{(1)}=0,17449299$ MPa com valor inicial calculat en l'iteració 1. Es calcula el valor de $P_s^{(2)}=0,17445944$ MPa, Equació [5.25] i el quocient de fugacitats és $f_v/f_L=1,00019229$. Com el quocient de fugacitats no compleix que $|f_v/f_L - 1| < 10^{-9}$, es continua amb el càlcul. A continuació a partir de l'extrapolació " δ^2 - d'Aitken", Equació [5.24], amb els valors de $P_s^{(0)}=0,17503499$ MPa, $P_s^{(1)}=0,17449299$ MPa i $P_s^{(2)}=0,17445944$ MPa es troba $P_s^{*(2)}=0,17445723$ MPa, que serà el valor d'inici de la iteració 3.

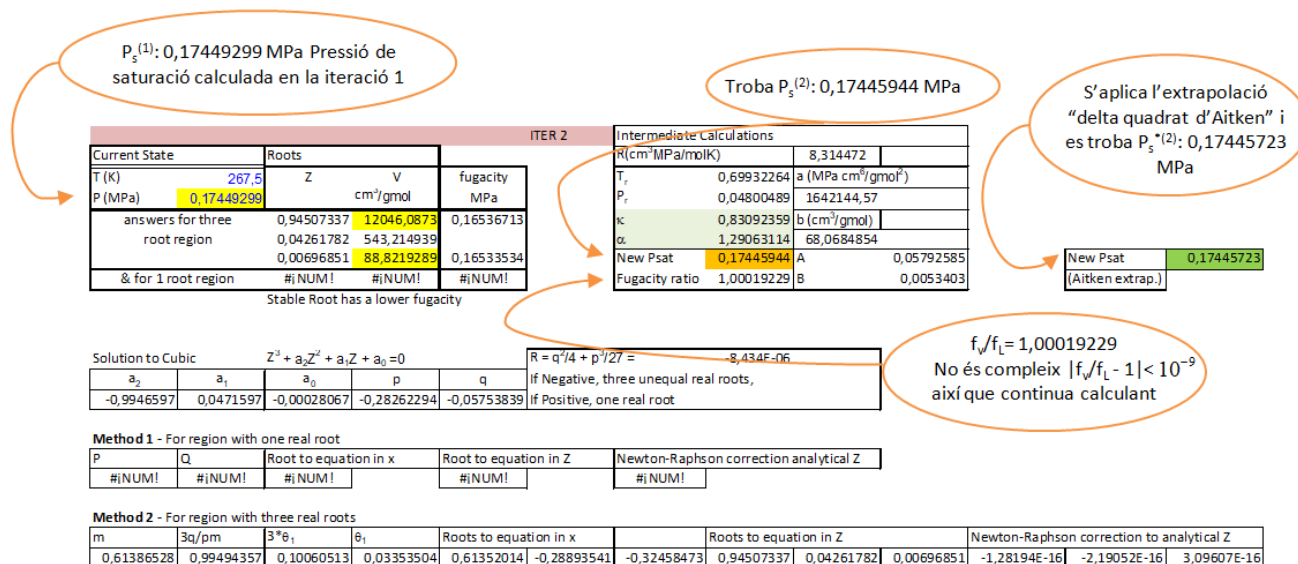


Figura 5.3.- Iteració 2 del càlcul de la Pressió de saturació (P_s) del fluid R-1234ze(E) a una temperatura $T=267,5$ K en base a l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) en la seva versió original.

Finalment, en la iteració 3 (Figura 5.4) es mostra el full de càlcul MS-Excel amb el càlcul de la pressió de saturació agafant la $P_s^{*(2)}=0,17445723$ MPa com valor inicial calculat en l'extrapolació "δ² - d'Aitken". Es calcula el valor de $P_s^{(3)}=0,17445723$ MPa, Equació [5.25] i el quocient de fugacitats $f_v/f_L=1$. Com el quocient de fugacitats aconsegueix que $|f_v/f_L - 1| < 10^{-9}$, el càlcul ha convergit.

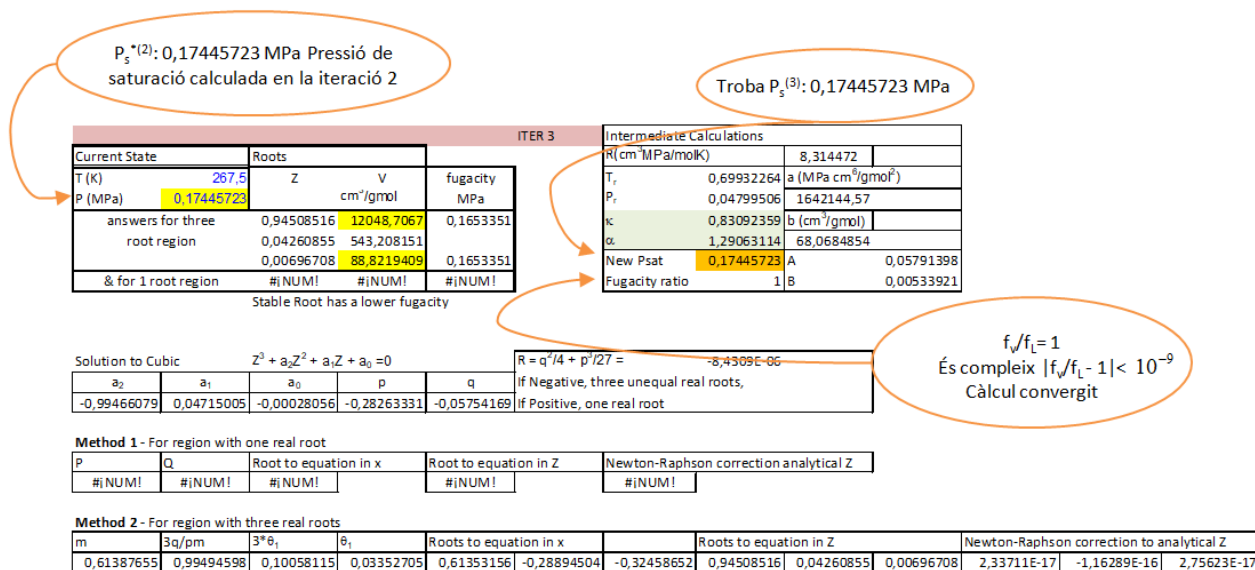


Figura 5.4.- Iteració 3 del càlcul de la Pressió de saturació (P_s) del fluid R-1234ze(E) a una temperatura $T=267,5$ K en base a l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) en la seva versió original.

5.3. Optimització dels paràmetres de l'equació cúbica d'estat Peng-Robinson (1976) amb l'eina Solver de MS-Excel.

Solver és una eina de càlcul numèric que inclou el MS-Excel, el qual permet entre altres coses resoldre sistemes d'equacions no-lineals amb diferents incògnites i resoldre problemes d'optimització de funcions objectiu no-lineals amb o sense restriccions. En aquest TFG, amb l'eina Solver s'han optimitzat

els paràmetres de les diferents equacions d'estat estudiades en aquest treball pels 23 fluids refrigerants considerats.

Amb l'eina Solver, es pot trobar un valor òptim (mínim o màxim, en el nostre cas mínim) d'una funció objectiu definida en una cel·la, la cel·la objectiu pot estar subjecta a restriccions o limitacions en els valors d'altres cel·les, els quals es defineixen en un full de càlcul MS-Excel. Solver treballa amb un grup de cel·les anomenades cel·les de variables de decisió, o simplement cel·les de variables, que participen en el còmput de fórmules en la cel·la objectiu i les cel·les de restricció. Solver ajusta els valors en les cel·les de variables de decisió per aconseguir amb els límits en les cel·les de restricció i produir el resultat desitjat (mínim o màxim) per a la cel·la objectiu.

En aquest cas, per a determinar el valor òptim del paràmetre “F” de l'equació d'estat de Peng-Robinson original (1976) amb la funció “alpha” de Soave, Equació [5.6a], el que es fa és minimitzar el valor de la següent funció objectiu:

$$F.O. = \sum_{i=1}^{Np} \left| \frac{P_{s,e} - P_{s,c}}{P_{s,e}} \right| \quad [5.26]$$

on:

$P_{s,e}$, $P_{s,c}$: Pressió de saturació experimental (segons NIST o la base de dades REFPROP 9.1) i calculada amb l'equació d'estat de Peng-Robinson a una temperatura T per un fluid donat, d'acord amb l'esquema de la Figura 5.1 (bars).

Np: Nombre de dades de temperatura T (i pressions de saturació) considerades per un fluid donat.

Atenent la Figura 5.5 la configuració de Solver per a dur a terme l'optimització del paràmetre “F” és:

- Cel·la objectiu: Aquesta és la cel·la que representa la funció objectiu del problema. En el nostre exemple, volem minimitzar el valor de la funció objectiu donada per l'equació [5.26].
- Cel·les de les variables: Són les cel·les que es poden modificar per arribar al resultat desitjat (mínim de la cel·la objectiu pel nostre cas). En el nostre exemple, aquesta cel·la de les variables conté el valor del paràmetre “F” de l'equació d'estat de Peng-Robinson original (1976).
- Restriccions: Aquestes són les restriccions o limitacions les quals Solver ha de tenir en compte per resoldre el problema. En aquest cas en particular no hi ha.

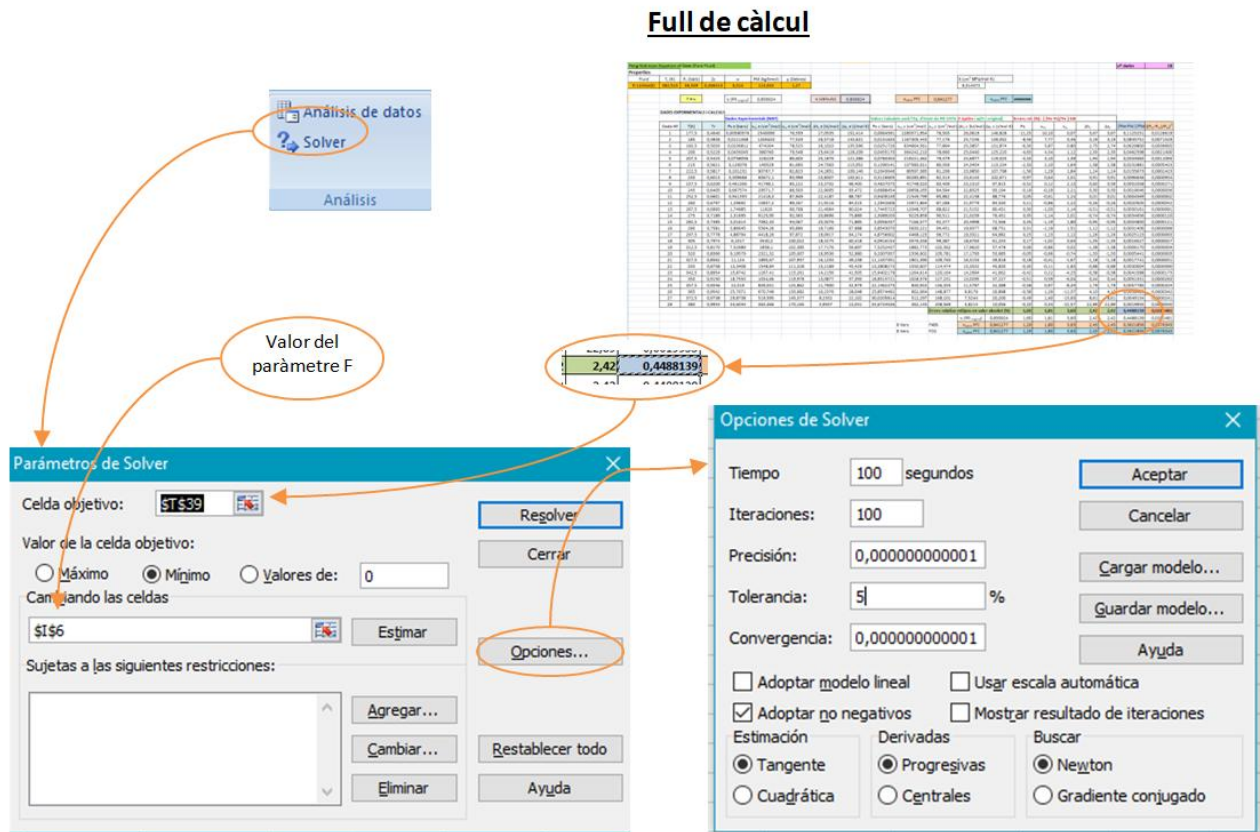


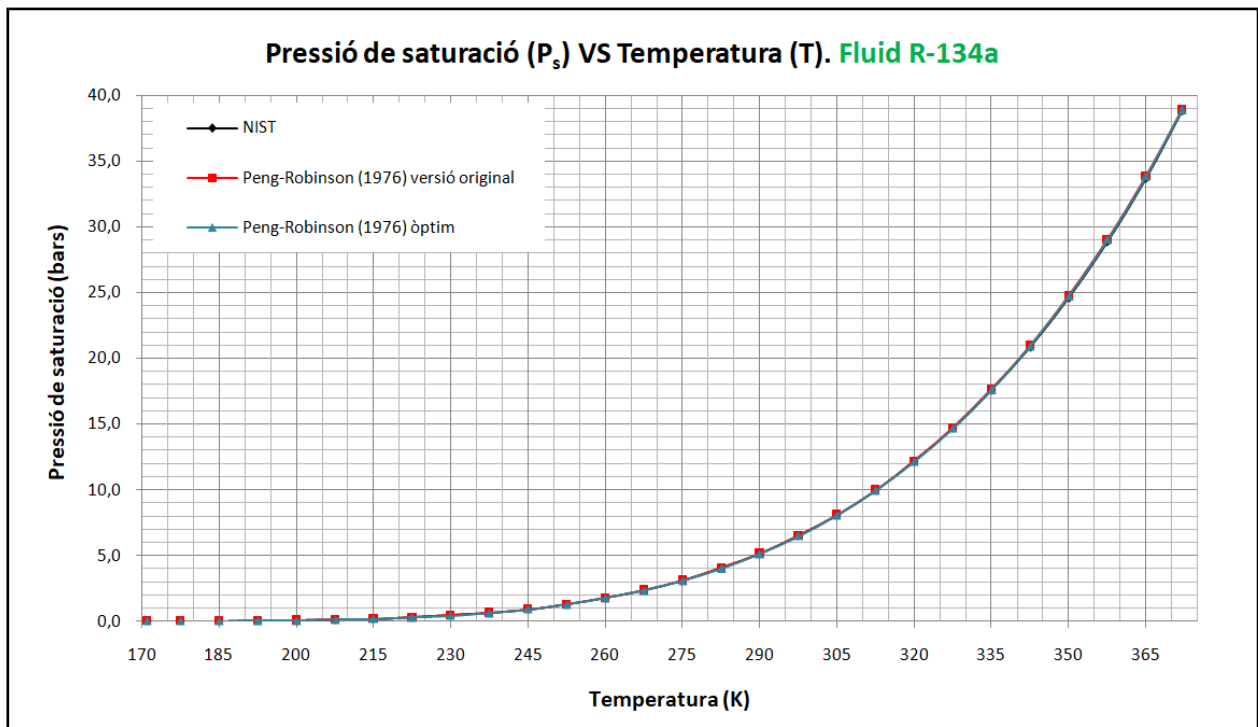
Figura 5.5.- Finestra de configuració dels paràmetres del Solver i la finestra d'opcions de l'eina Solver.

5.4. Estudi de la pressió de saturació (P_s), volum de vapor saturat (v_v^s) i volum de líquid saturat (v_L^s)

En aquest apartat s'exposen els resultats de predicció (en taules i gràfiques) de l'equació d'estat de Peng-Robinson a l'hora de calcular les propietats de saturació com la pressió de saturació (P_s), volum del vapor saturat (v_v^s) i volum del líquid saturat (v_L^s) en diversos refrigerants estudiats. Concretament es mostren els resultats dels refrigerants R-134a i R744.

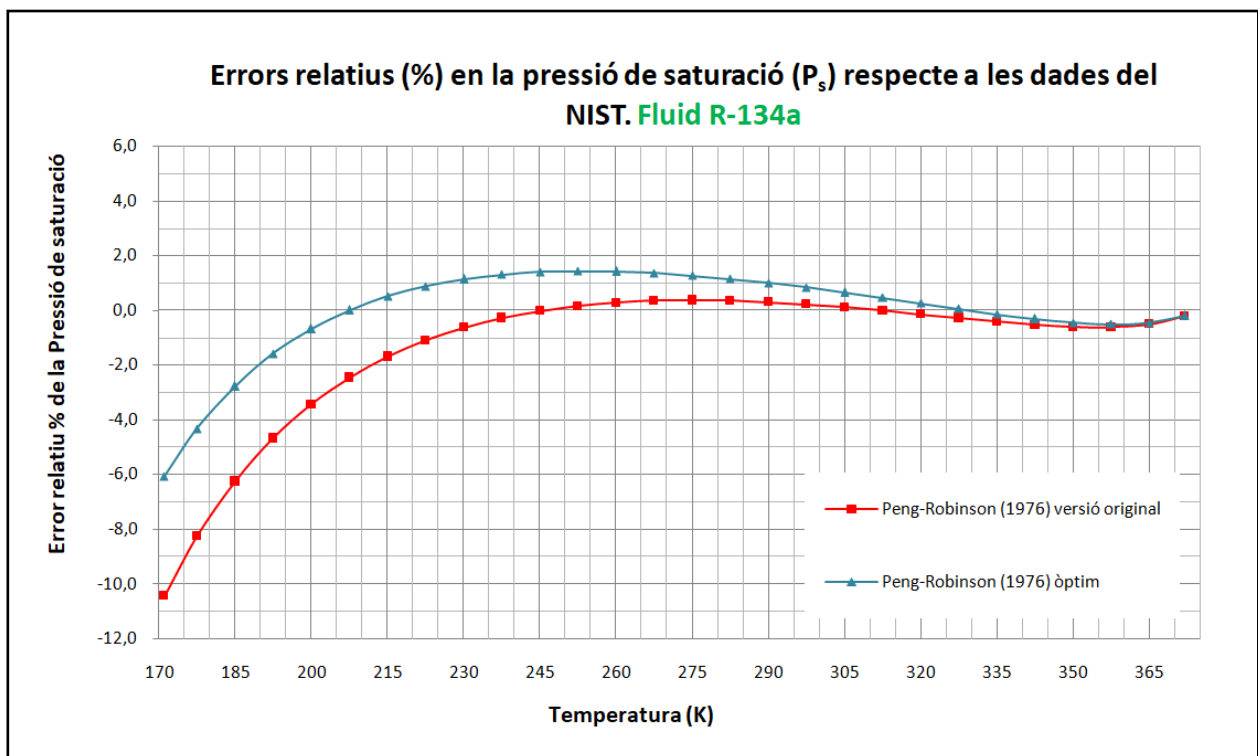
5.4.1. Estudi del fluid R134a

En les gràfiques mostrades a continuació s'observa el comportament predictiu de la pressió de saturació de l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) en la seva versió original i optimitzada sobre una substància com el fluid refrigerant R-134a.



Gràfica 5.1.- Gràfica P_s - T . Predicció de la pressió de saturació emprant l'equació Peng-Robinson (1976) en la versió original i l'optimització realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extrems del NIST (fluid R-134a).

En aquesta Gràfica 5.1 s'observa que la predicció de la pressió de saturació calculada amb l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) tant en la seva versió original i la optimitzada, els valors són molt semblants als dels NIST (o la base de dades REFPROP 9.1). Ja que s'observa una superposició de les tres corbes en tots els punts de temperatura estudiats.



Gràfica 5.2.- Gràfica d'errors relatius (%) P_s - T . Errors relatius (%) de la predicció de la pressió de saturació de l'equació Peng-Robinson (1976) en la seva versió original i optimització respecte a les dades extrems del NIST (fluid R-134a).

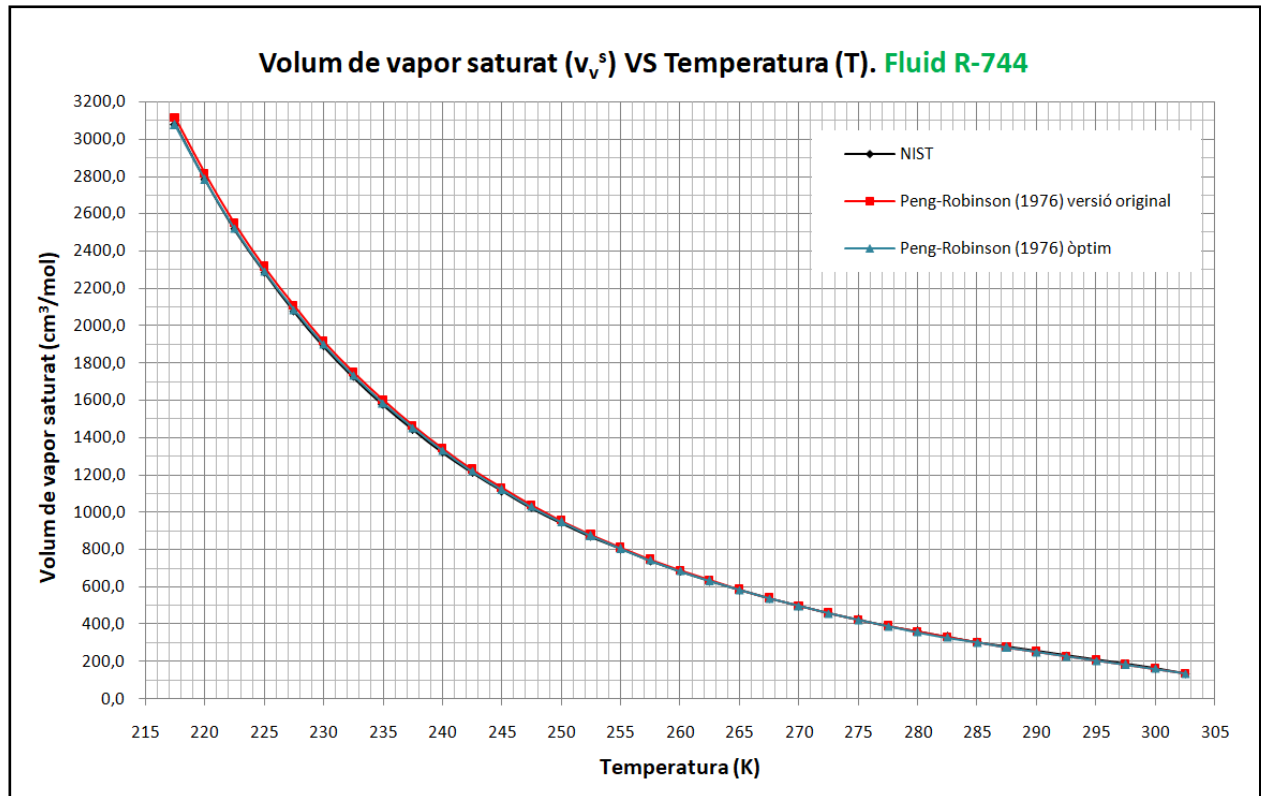
En la Gràfica 5.2. es pot observar com els errors relatius (%) en la pressió de saturació (P_s) amb l'optimització del paràmetre "F" en l'equació d'estat cúbica de Peng-Robinson (1976) són més baixos respecte a la versió original de la mateixa, aquest fet és més significatiu a temperatures més baixes en aquest cas, ja que l'error s'igualava entre les dues versions quan la temperatura s'apropa a la crítica. En temperatures de l'ordre de 170K a 222,5K els errors obtinguts en l'optimització són menors que en la versió original. Mentre que en l'interval de temperatura de 230K a 320K la versió original té un error menor respecte a l'optimitzada molt menys significatiu que en el primer interval. A partir de 327,5K els resultats obtinguts en els dos casos és molt semblant.

Temperatura (K)	P_s (bars) NIST	Peng-Robinson (1976) versió original		Peng-Robinson (1976) òptim	
		P_s (bars)	% Error relatiu	P_s (bars)	% Error relatiu
171	0,0044	0,0049	-10,45	0,0047	-6,07
177,5	0,0088	0,0095	-8,26	0,0092	-4,34
185	0,0181	0,0192	-6,26	0,0186	-2,78
192,5	0,0348	0,0364	-4,68	0,0353	-1,59
200	0,0631	0,0653	-3,43	0,0636	-0,68
207,5	0,1088	0,1115	-2,46	0,1088	0,00
215	0,1792	0,1822	-1,69	0,1783	0,51
222,5	0,2835	0,2866	-1,09	0,2810	0,87
230	0,4329	0,4356	-0,63	0,4280	1,13
237,5	0,6403	0,6421	-0,28	0,6320	1,30
245	0,9206	0,9208	-0,03	0,9078	1,39
252,5	1,2905	1,2884	0,16	1,2721	1,43
260	1,7684	1,7635	0,28	1,7434	1,41
267,5	2,3742	2,3660	0,34	2,3420	1,36
275	3,1294	3,1180	0,36	3,0898	1,27
282,5	4,0568	4,0428	0,35	4,0104	1,14
290	5,1805	5,1653	0,29	5,1288	1,00
297,5	6,5259	6,5120	0,21	6,4717	0,83
305	8,1197	8,1108	0,11	8,0671	0,65
312,5	9,9899	9,9911	-0,01	9,9448	0,45
320	12,1662	12,1839	-0,15	12,1359	0,25
327,5	14,6803	14,7218	-0,28	14,6735	0,05
335	17,5663	17,6393	-0,42	17,5921	-0,15
342,5	20,8620	20,9726	-0,53	20,9285	-0,32
350	24,6105	24,7603	-0,61	24,7216	-0,45
357,5	28,8639	29,0433	-0,62	29,0127	-0,52
365	33,6905	33,8651	-0,52	33,8459	-0,46
372	38,8114	38,8930	-0,21	38,8878	-0,20

Taula 5.1.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Peng-Robinson amb F original i F optimitzat del TFG en la predicció de la pressió de saturació pel fluid R-134a, respecte a les dades del NIST.

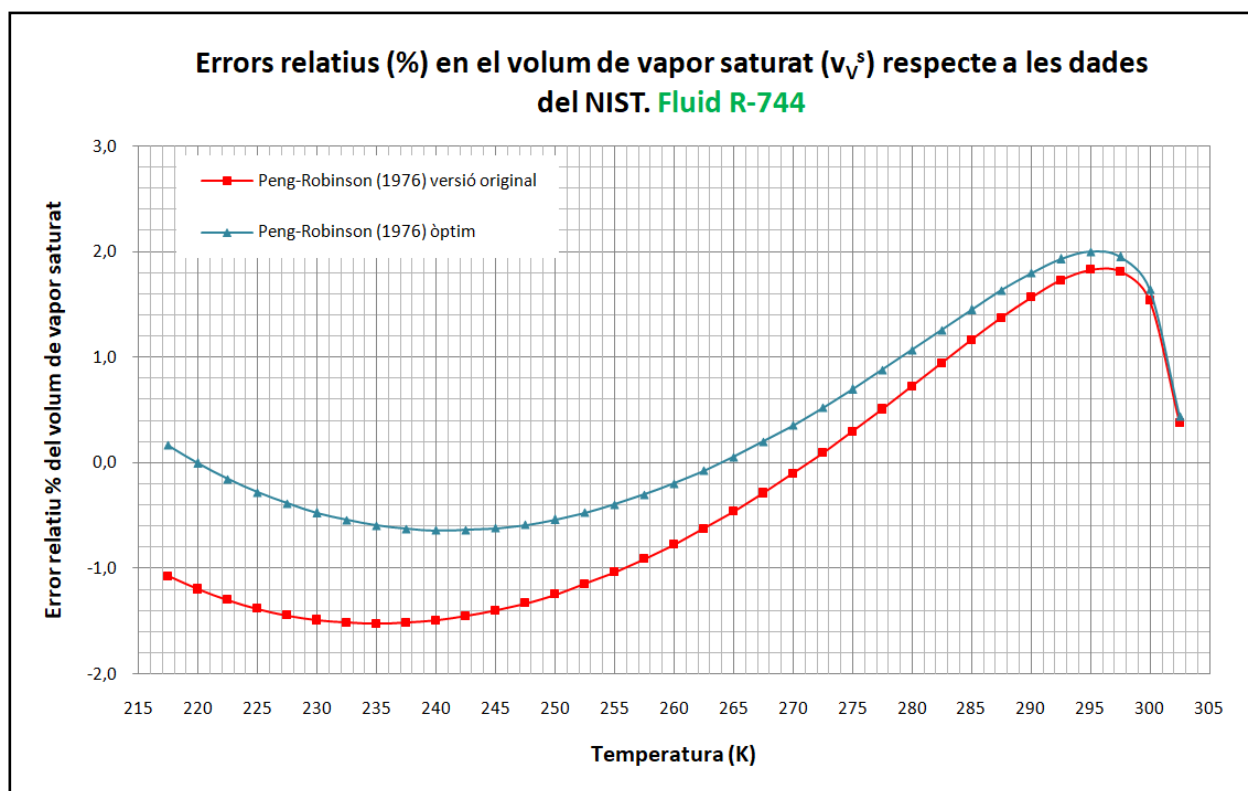
5.4.2. Estudi del fluid R744

En les gràfiques mostrades a continuació s'observa el comportament predictiu del volum de vapor i líquid saturat de l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) en la seva versió original i l'optimització del paràmetre "F" sobre una substància com el fluid refrigerant R-744.



Gràfica 5.3.- Gràfica v_v^s -T. Predicció del volum de vapor saturat emprant l'equació Peng-Robinson (1976) en la versió original i l'optimització realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extretes del NIST (fluid R-744).

En la Gràfica 5.3. s'observa que la predicció del volum de vapor saturat calculada amb l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) tant en la seva versió original i optimització els valors són molt semblants als dels NIST (o la base de dades REFPROP 9.1). Encara que s'observa que els valors obtinguts emprant l'equació en la seva versió original estan lleugerament per sobre de l'optimització i les dades del NIST, aquest fet es mostra més relevant a temperatures més baixes.



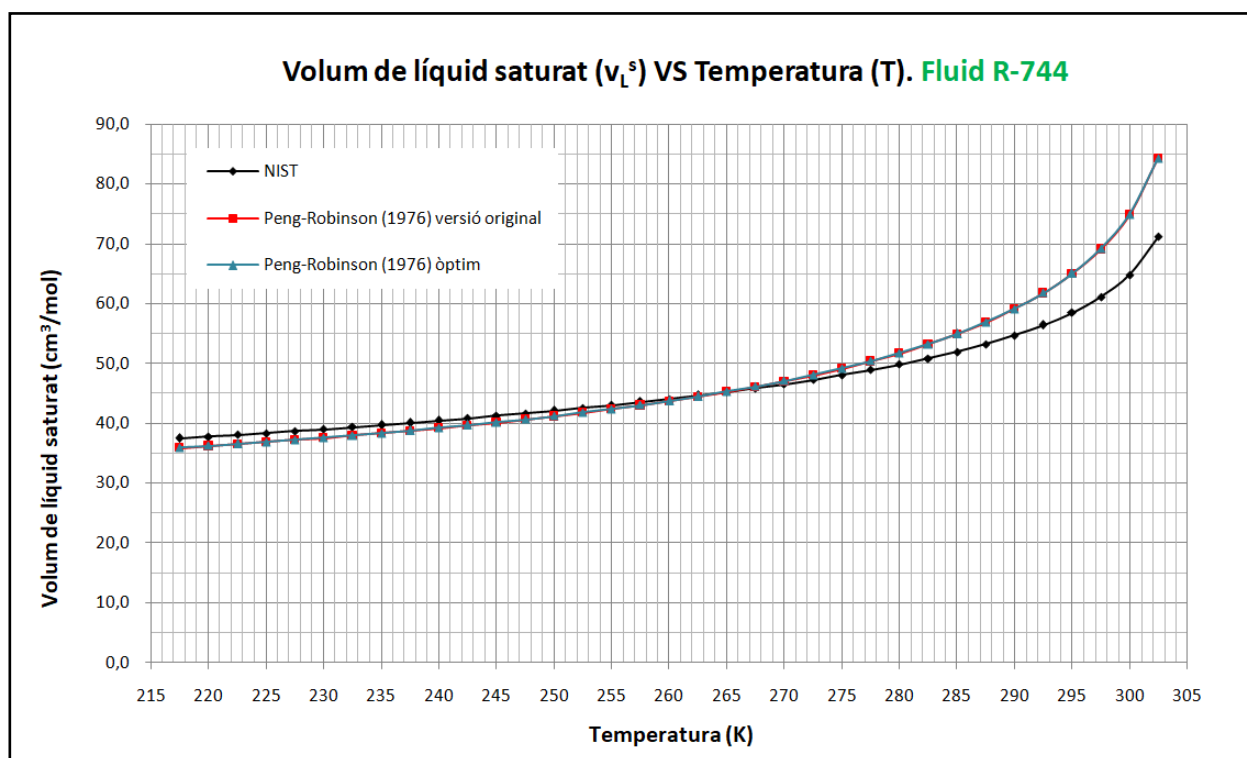
Gràfica 5.4.- Gràfica d'errors relatius (%) v_v^s -T. Errors relatius (%) de la predicció del volum de vapor saturat de l'equació Peng-Robinson (1976) en la seva versió original i optimització respecte a les dades extretes del NIST (fluid R-744).

En la Gràfica 5.4 el comportament tant dels errors relatius (%) respecte a les dades del NIST tenen un comportament molt semblant respecte a les temperatures estudiades en cada cas. S'observa que la predicció del volum de vapor saturat emprant l'optimització són menors a temperatures és baixes aquest a partir d'una temperatura de 270K augmenten respecte a la predicció amb la versió original, prop de la temperatura crítica és quan menys diferencia es produeix entre les dues versions.

Temperatura (K)	v_v^s (cm ³ /mol) NIST	Peng-Robinson (1976) versió original		Peng-Robinson (1976) òptim	
		v_v^s (cm ³ /mol)	% Error relatiu	v_v^s (cm ³ /mol)	% Error relatiu
217,5	3080,3800	3113,4704	-1,07	3075,2194	0,17
220	2782,3600	2815,6581	-1,20	2782,4465	0,00
222,5	2518,7400	2551,4458	-1,30	2522,5584	-0,15
225	2284,8600	2316,4027	-1,38	2291,2356	-0,28
227,5	2076,7900	2106,7578	-1,44	2084,7997	-0,39
230	1891,1600	1919,2916	-1,49	1900,1079	-0,47
232,5	1725,1300	1751,2463	-1,51	1734,4671	-0,54
235	1576,2400	1600,2528	-1,52	1585,5618	-0,59
237,5	1442,4100	1464,2691	-1,52	1451,3956	-0,62
240	1321,8100	1341,5308	-1,49	1330,2422	-0,64
242,5	1212,8900	1230,5085	-1,45	1220,6047	-0,64
245	1114,2900	1129,8731	-1,40	1121,1814	-0,62
247,5	1024,8400	1038,4665	-1,33	1030,8374	-0,59
250	943,5250	955,2766	-1,25	948,5808	-0,54
252,5	869,4380	879,4170	-1,15	873,5419	-0,47

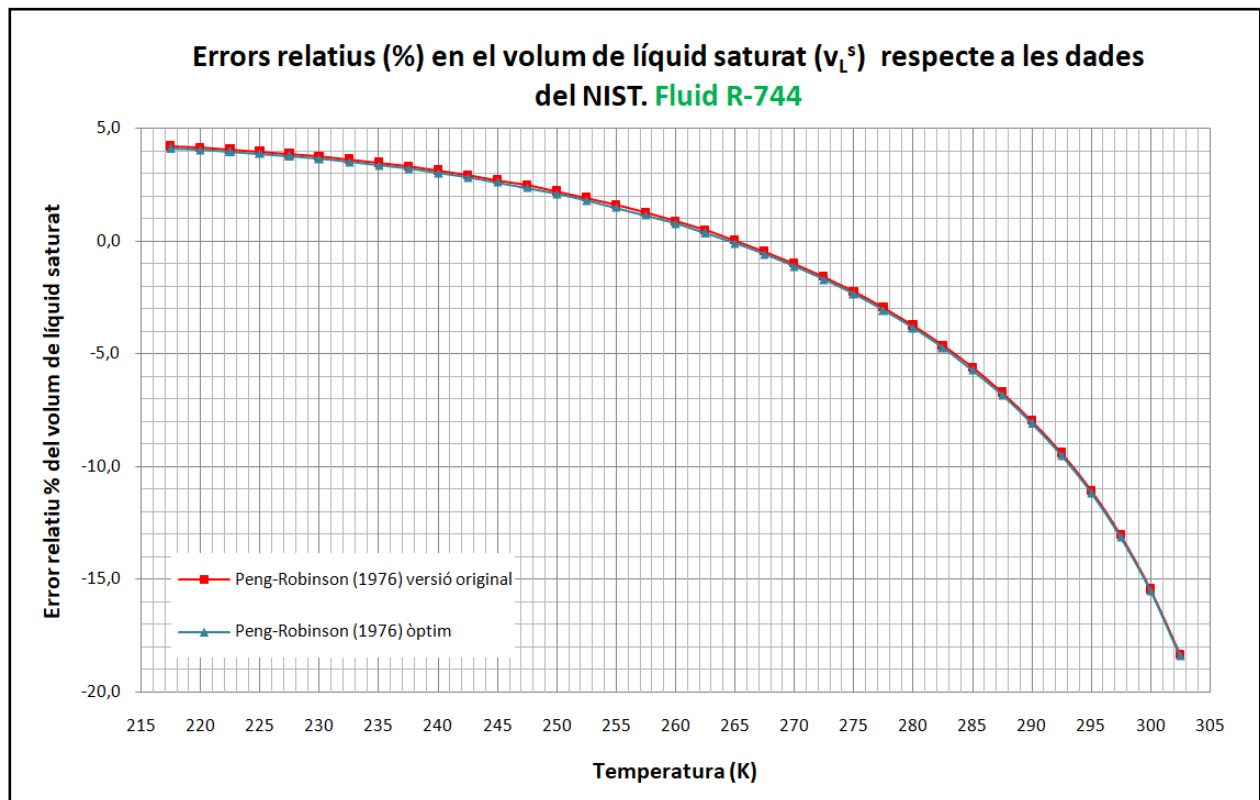
255	801,8000	810,1090	-1,04	804,9569	-0,39
257,5	739,9230	746,6671	-0,91	742,1525	-0,30
260	683,2010	688,4858	-0,77	684,5341	-0,20
262,5	631,0980	635,0291	-0,62	631,5752	-0,08
265	583,1370	585,8213	-0,46	582,8078	0,06
267,5	538,8960	540,4382	-0,29	537,8150	0,20
270	497,9970	498,5011	-0,10	496,2238	0,36
272,5	460,1010	459,6696	0,09	457,6993	0,52
275	424,9010	423,6367	0,30	421,9390	0,70
277,5	392,1190	390,1236	0,51	388,6682	0,88
280	361,4970	358,8744	0,73	357,6345	1,07
282,5	332,7970	329,6518	0,95	328,6035	1,26
285	305,7880	302,2308	1,16	301,3532	1,45
287,5	280,2430	276,3926	1,37	275,6670	1,63
290	255,9260	251,9139	1,57	251,3240	1,80
292,5	232,5720	228,5512	1,73	228,0825	1,93
295	209,8470	206,0086	1,83	205,6486	2,00
297,5	187,2570	183,8637	1,81	183,6018	1,95
300	163,8590	161,3413	1,54	161,1694	1,64
302,5	136,7030	136,1900	0,38	136,1055	0,44

Taula 5.2.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Peng-Robinson amb F original i F optimitzat del TFG en la predicció del volum del vapor saturat pel fluid R-744, respecte a les dades del NIST.



Gràfica 5.5.- Gràfica v_L^s -T. Predicció del volum de líquid saturat emprant l'equació Peng-Robinson (1976) en la versió original i l'optimització realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extretes del NIST (fluid R-744).

En la Gràfica 5.5. s'observa que la predicció del volum de líquid saturat calculat amb l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) tant en la seva versió original i optimització els valors són molt semblants entre ells. Respecte a les dades del NIST, s'observa que en temperatures més baixes la predicció es queda per sota i a partir de temperatures més properes a la temperatura crítica aquesta predicció tendeix a donar un valor més elevat.



Gràfica 5.6.- Gràfica d'errors relatius (%) v_L^s -T. Errors relatius (%) de la predicció del volum de líquid saturat de l'equació Peng-Robinson (1976) en la seva versió original i l'optimització respecte a les dades extrems del NIST (fluid R-744)

En aquest cas tant la versió original com l'optimització els errors relatius (%) respecte a les dades del NIST són pràcticament iguals i tenen un comportament respecte a les temperatures idèntic.

Temperatura (K)	v_L^s (cm ³ /mol) NIST	Peng-Robinson (1976) versió original		Peng-Robinson (1976) òptim	
		v_L^s (cm ³ /mol)	% Error relatiu	v_L^s (cm ³ /mol)	% Error relatiu
217,5	37,4488	35,8760	4,20	35,9123	4,10
220	37,7397	36,1794	4,13	36,2165	4,04
222,5	38,0390	36,4957	4,06	36,5335	3,96
225	38,3471	36,8257	3,97	36,8643	3,87
227,5	38,6646	37,1703	3,86	37,2097	3,76
230	38,9922	37,5307	3,75	37,5709	3,65
232,5	39,3305	37,9079	3,62	37,9489	3,51
235	39,6803	38,3032	3,47	38,3451	3,36
237,5	40,0424	38,7181	3,31	38,7609	3,20
240	40,4179	39,1542	3,13	39,1978	3,02
242,5	40,8077	39,6131	2,93	39,6576	2,82
245	41,2129	40,0970	2,71	40,1424	2,60
247,5	41,6351	40,6079	2,47	40,6542	2,36
250	42,0755	41,1485	2,20	41,1958	2,09
252,5	42,5360	41,7217	1,91	41,7698	1,80
255	43,0185	42,3306	1,60	42,3797	1,48
257,5	43,5253	42,9792	1,25	43,0292	1,14
260	44,0589	43,6717	0,88	43,7228	0,76
262,5	44,6224	44,4134	0,47	44,4654	0,35
265	45,2192	45,2102	0,02	45,2632	-0,10
267,5	45,8536	46,0693	-0,47	46,1233	-0,59
270	46,5305	46,9993	-1,01	47,0542	-1,13
272,5	47,2560	48,0106	-1,60	48,0665	-1,72
275	48,0374	49,1160	-2,25	49,1729	-2,36
277,5	48,8842	50,3316	-2,96	50,3893	-3,08
280	49,8083	51,6776	-3,75	51,7361	-3,87
282,5	50,8255	53,1805	-4,63	53,2397	-4,75
285	51,9568	54,8754	-5,62	54,9351	-5,73
287,5	53,2317	56,8107	-6,72	56,8708	-6,84
290	54,6932	59,0558	-7,98	59,1160	-8,09
292,5	56,4067	61,7154	-9,41	61,7753	-9,52
295	58,4802	64,9600	-11,08	65,0187	-11,18
297,5	61,1173	69,0986	-13,06	69,1549	-13,15
300	64,7928	74,8032	-15,45	74,8547	-15,53
302,5	71,1664	84,2319	-18,36	84,2717	-18,42

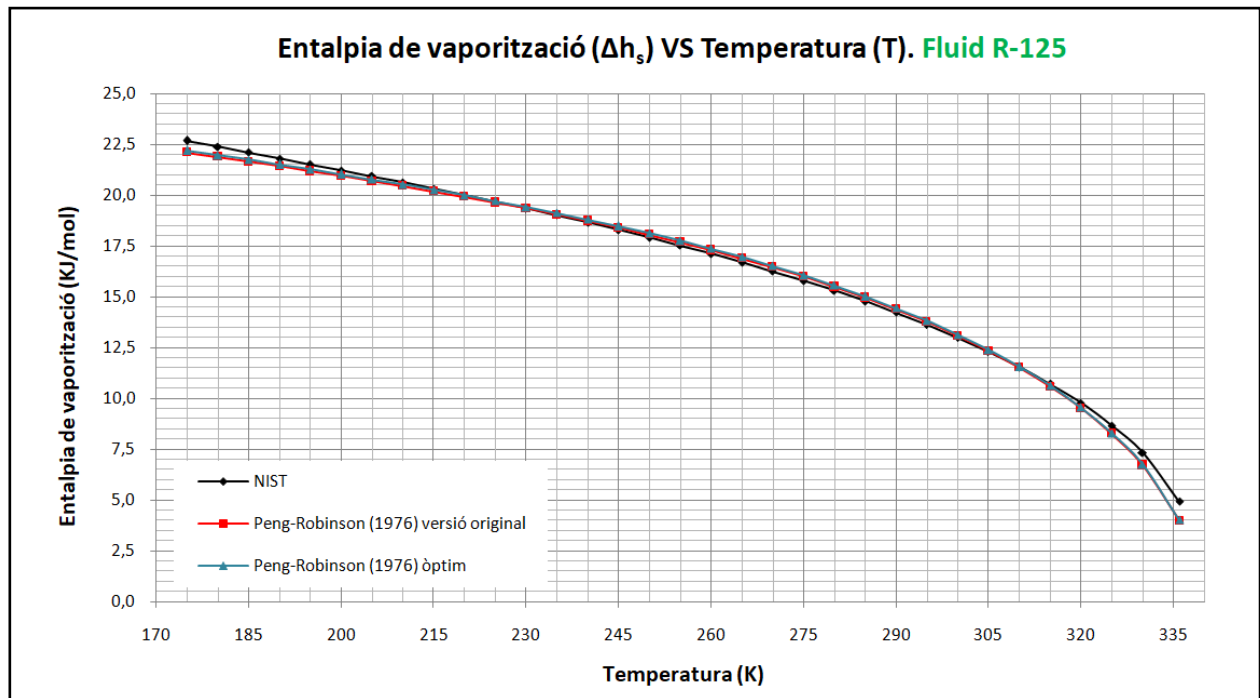
Taula 5.3.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Peng-Robinson amb F original i F optimitzat del TFG en la predicció del volum del líquid saturat pel fluid R-744, respecte a les dades del NIST.

5.5. Estudi de l'entalpia (Δh_v) i entropia de vaporització (Δs_v)

En aquest apartat s'exposen els resultats de predicció (taules i gràfiques) de l'equació d'estat de Peng-Robinson a l'hora de calcular de l'entalpia i l'entropia de vaporització (Δh_v i Δs_v respectivament) en diversos refrigerants estudiats. Concretament es mostren els resultats dels refrigerants R-125 i R-1234yf.

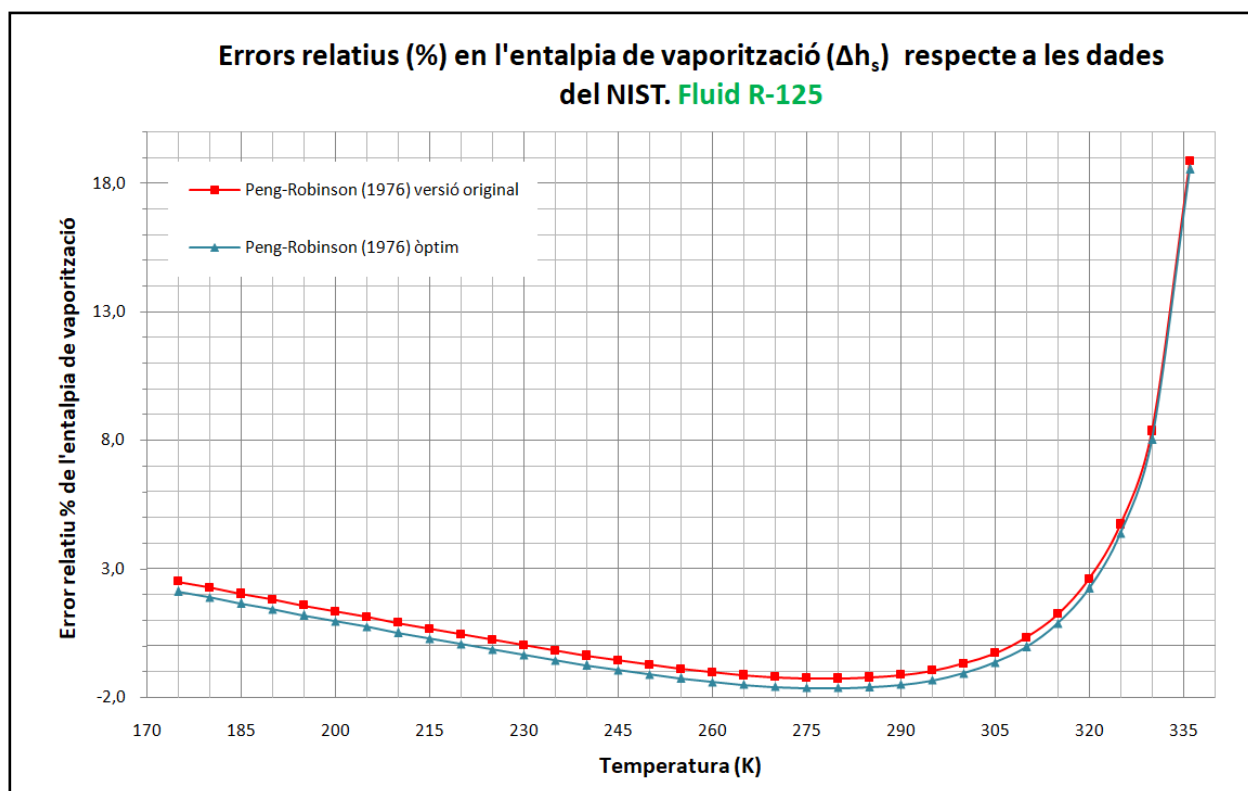
5.5.1. Estudi del fluid R125

En les gràfiques mostrades a continuació s'observa el comportament predictiu de l'entalpia de vaporització de l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) en la seva versió original i optimitzada sobre una substància com el fluid R-125.



Gràfica 5.7.- Gràfica Δh_s -T. Predicció de l'entalpia de vaporització emprant l'equació Peng-Robinson (1976) en la versió original i l'optimització realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extretes del NIST (fluid R-125).

En la Gràfica 5.8 es pot veure que els resultats emprant l'equació amb el paràmetre optimitzat a temperatures més baixes té més precisió, encara que a partir de 230K els errors en la versió original comencen a ser menors, i a partir dels 310K en les dues versions estudiades donen un resultat igualat. A temperatures properes a la crítica l'error augmenta significativament en els dos casos exposats.



Gràfica 5.8.- Gràfica d'errors relatius (%) Δh_s -T. Errors relatius (%) de la predicció de l'entalpia de vaporització de l'equació Peng-Robinson (1976) en la seva versió original i optimització respecte a les dades extretes del NIST (fluid R-125).

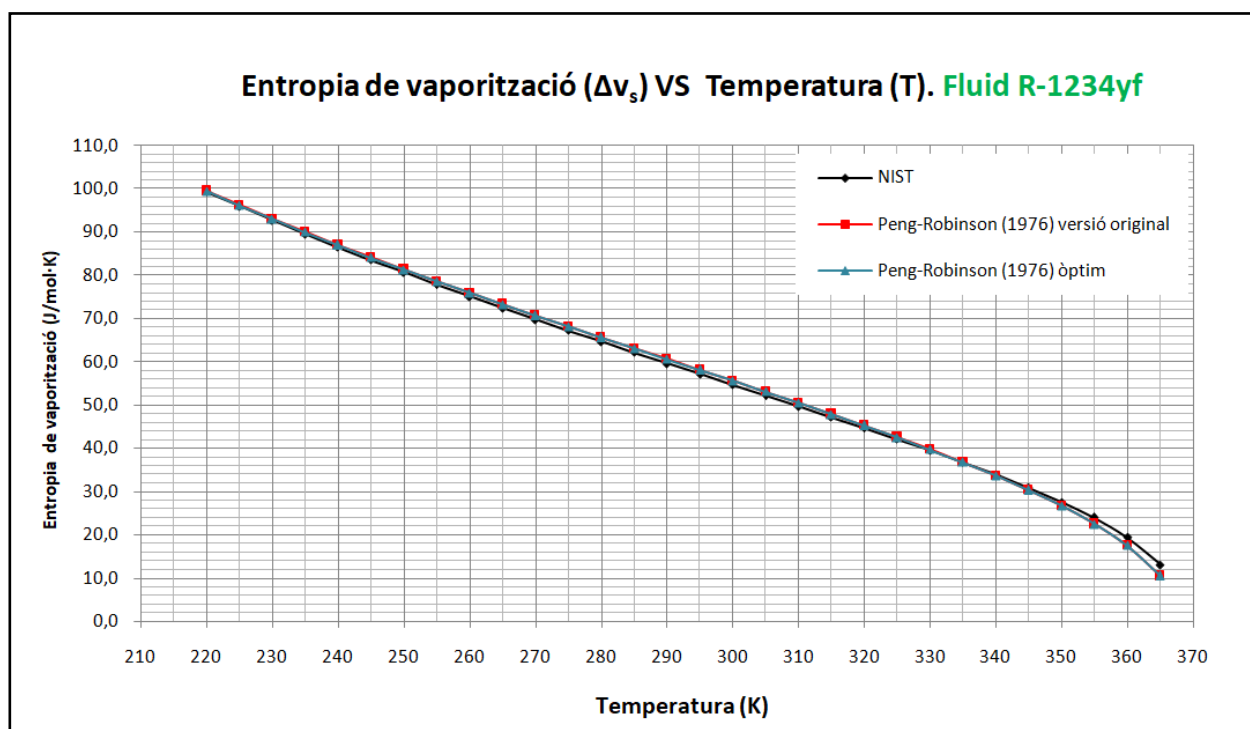
Temperatura (K)	Δh_s (kJ/mol) NIST	Peng-Robinson (1976) versió original		Peng-Robinson (1976) òptim	
		Δh_s (kJ/mol)	% Error relatiu	Δh_s (kJ/mol)	% Error relatiu
175	22,6930	22,1259	2,50	22,2148	2,11
180	22,4060	21,8999	2,26	21,9872	1,87
185	22,1189	21,6713	2,02	21,7571	1,64
190	21,8306	21,4395	1,79	21,5238	1,41
195	21,5401	21,2036	1,56	21,2865	1,18
200	21,2465	20,9630	1,33	21,0444	0,95
205	20,9490	20,7167	1,11	20,7967	0,73
210	20,6463	20,4638	0,88	20,5424	0,50
215	20,3379	20,2035	0,66	20,2806	0,28
220	20,0227	19,9345	0,44	20,0102	0,06
225	19,7000	19,6558	0,22	19,7302	-0,15
230	19,3685	19,3661	0,01	19,4391	-0,36
235	19,0275	19,0643	-0,19	19,1359	-0,57
240	18,6757	18,7487	-0,39	18,8190	-0,77
245	18,3124	18,4181	-0,58	18,4869	-0,95
250	17,9361	18,0706	-0,75	18,1379	-1,13
255	17,5457	17,7044	-0,90	17,7702	-1,28
260	17,1397	17,3174	-1,04	17,3817	-1,41
265	16,7160	16,9074	-1,15	16,9701	-1,52
270	16,2726	16,4717	-1,22	16,5327	-1,60
275	15,8066	16,0072	-1,27	16,0665	-1,64

280	15,3149	15,5104	-1,28	15,5678	-1,65
285	14,7939	14,9770	-1,24	15,0324	-1,61
290	14,2392	14,4017	-1,14	14,4551	-1,52
295	13,6459	13,7783	-0,97	13,8295	-1,35
300	13,0077	13,0986	-0,70	13,1473	-1,07
305	12,3164	12,3518	-0,29	12,3978	-0,66
310	11,5610	11,5235	0,32	11,5665	-0,05
315	10,7246	10,5927	1,23	10,6323	0,86
320	9,7812	9,5276	2,59	9,5633	2,23
325	8,6844	8,2739	4,73	8,3050	4,37
330	7,3375	6,7240	8,36	6,7494	8,02
336	4,9332	4,0035	18,85	4,0187	18,54

Taula 5.4.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Peng-Robinson amb F original i F optimitzat del TFG en la predicció de l'entalpia de vaporització pel fluid R-125, respecte a les dades del NIST.

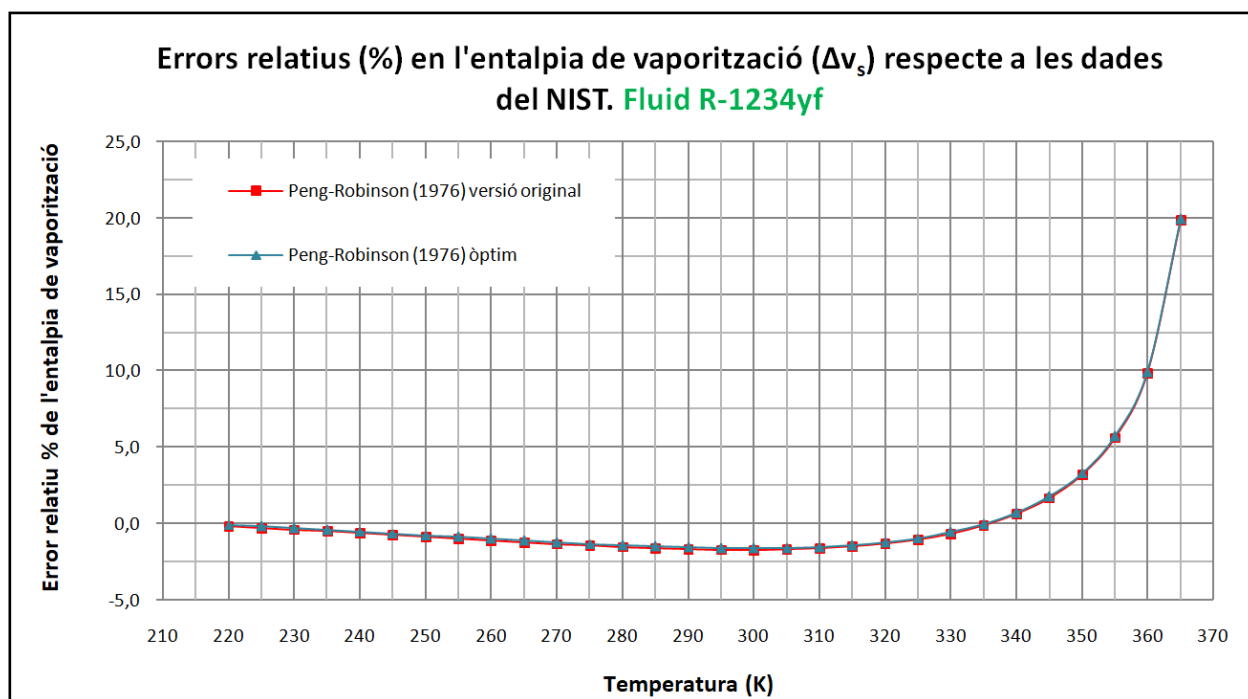
5.5.2. Estudi del fluid R1234yf

En les gràfiques mostrades a continuació s'observa el comportament predictiu de l'entropia de vaporització de l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) en la seva versió original i optimitzada sobre una substància com el fluid R-1234yf.



Gràfica 5.9.- Gràfica Δv_s - T . Predicció de l'entropia de vaporització emprant l'equació Peng-Robinson (1976) en la versió original i l'optimització realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extretes del NIST (fluid R-1234yf).

En la Gràfica 5.9 s'observen com els resultats donats tant per l'equació de Peng-Robinson (1976) en la seva versió original i l'optimització tenen uns valors respecte a la temperatura molt semblants. Respecte a les dades del NIST s'observa com la predicció a temperatures baixes és més precisa, en canvi a una temperatura aproximada de 240 K els valors obtinguts per l'equació Peng-Robinson (1976) (original i optimització) estan per sobre del valor de les dades del NIST fins a la temperatura d'inflexió 325 K aproximadament que els valors obtinguts per l'equació estan per sota en els dos casos.



Gràfica 5.10.- Gràfica d'errors relatius (%) Δv_s -T. Errors relatius (%) de la predicció de l'entropia de vaporització de l'equació Peng-Robinson (1976) en la seva versió original i optimització respecte a les dades extretes del NIST (fluid R-1234yf)

Respecte a la Gràfica 5.10 s'observa que en els dos casos exposats els valors obtinguts en els errors relatius són molt semblants, gairebé idèntics. Tenint els errors un comportament respecte a les temperatures iguals (en els dos casos). En el cas del fluid R-1234yf l'error en la predicció de l'entropia de vaporització s'accentua significativament al voltant de la temperatura crítica, arribant en aquest cas a un 20%.

Temperatura (K)	Δv_s (J/mol·K) NIST	Peng-Robinson (1976) versió original		Peng-Robinson (1976) òptim	
		Δv_s (J/mol·K)	% Error relatiu	Δv_s (J/mol·K)	% Error relatiu
220	99,3450	99,5199	-0,18	99,4220	-0,08
225	95,9802	96,2482	-0,28	96,1539	-0,18
230	92,7306	93,0900	-0,39	92,9992	-0,29
235	89,5873	90,0346	-0,50	89,9472	-0,40
240	86,5388	87,0719	-0,62	86,9877	-0,52
245	83,5776	84,1923	-0,74	84,1113	-0,64
250	80,6950	81,3869	-0,86	81,3088	-0,76
255	77,8850	78,6470	-0,98	78,5718	-0,88
260	75,1380	75,9644	-1,10	75,8920	-1,00
265	72,4510	73,3312	-1,21	73,2614	-1,12
270	69,8130	70,7396	-1,33	70,6724	-1,23
275	67,2210	68,1818	-1,43	68,1172	-1,33
280	64,6660	65,6503	-1,52	65,5882	-1,43
285	62,1420	63,1372	-1,60	63,0775	-1,51
290	59,6430	60,6345	-1,66	60,5773	-1,57
295	57,1620	58,1338	-1,70	58,0789	-1,60

300	54,6880	55,6260	-1,72	55,5735	-1,62
305	52,2180	53,1012	-1,69	53,0511	-1,60
310	49,7390	50,5484	-1,63	50,5007	-1,53
315	47,2420	47,9548	-1,51	47,9095	-1,41
320	44,7150	45,3054	-1,32	45,2625	-1,22
325	42,1410	42,5819	-1,05	42,5416	-0,95
330	39,5010	39,7614	-0,66	39,7237	-0,56
335	36,7690	36,8137	-0,12	36,7787	-0,03
340	33,9100	33,6976	0,63	33,6655	0,72
345	30,8710	30,3531	1,68	30,3241	1,77
350	27,5740	26,6858	3,22	26,6602	3,31
355	23,8730	22,5287	5,63	22,5071	5,72
360	19,4410	17,5254	9,85	17,5085	9,94
365	13,1230	10,5130	19,89	10,5028	19,97

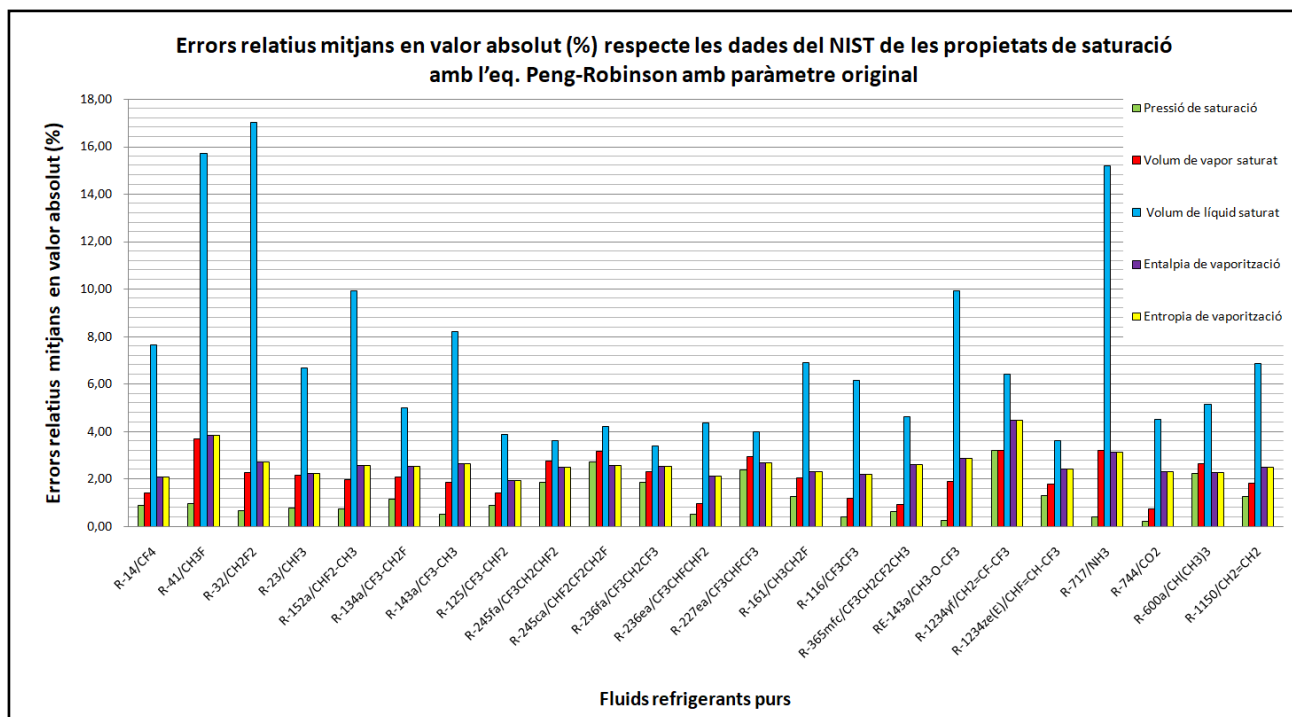
Taula 5.5.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Peng-Robinson amb F original i F optimitzat del TFG en la predicció de l'entropia de vaporització pel fluid R-1234yf, respecte a les dades del NIST.

5.6. Taules dels resultats de les propietats termodinàmiques dels fluids estudiats i valor del paràmetre per l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson

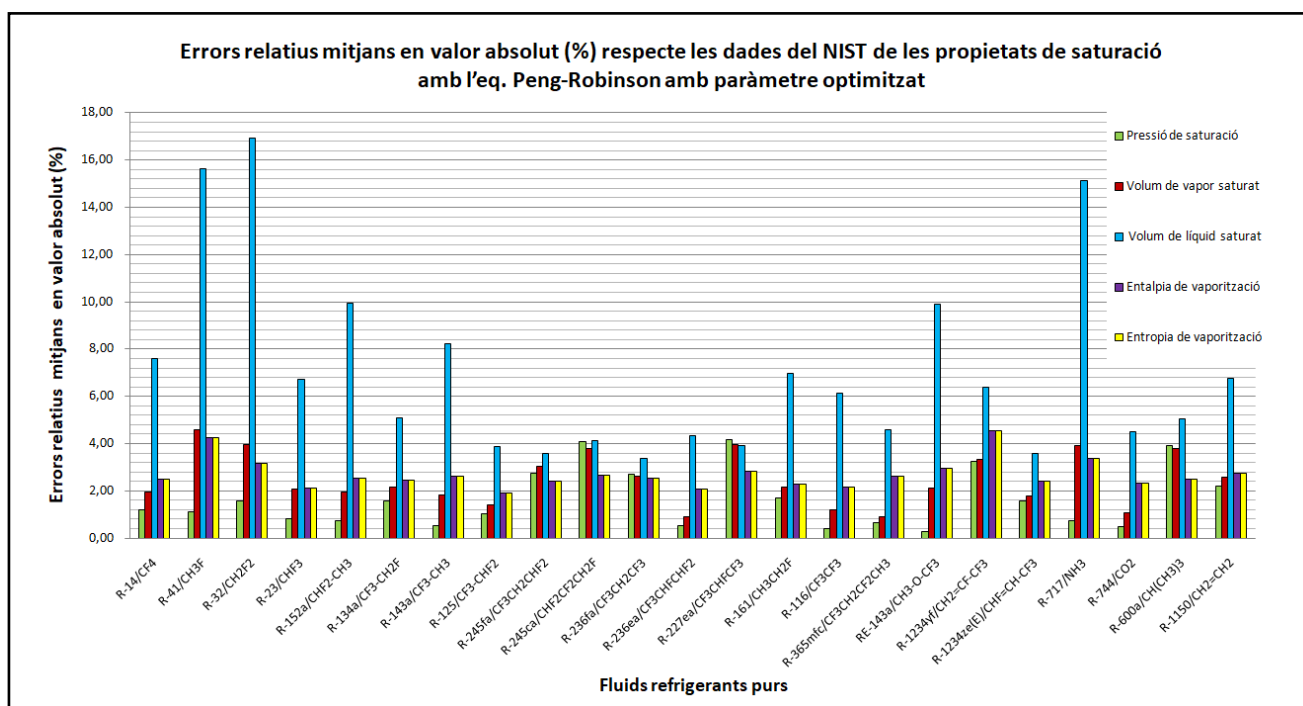
En aquest apartat s'exposen els resultats obtinguts pels 23 fluids estudiats en la predicció de les cinc propietats termodinàmiques estudiades (pressió de saturació, volum de vapor saturat, volum de líquid saturat, entalpia de vaporització i entropia de vaporització) obtinguts a partir de l'utilització del full de càlcul MS-Excel amb l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson [11] amb el paràmetre F original i optimitzat en el TFG.

A continuació, es fa un comentari general dels resultats obtinguts en l'equació cúbica Peng-Robinson (1976) pel paràmetre original i optimitzat, així com la comparació dels mateixos. En la Gràfica 5.11. es mostra un diagrama de barres amb els valors dels errors relatius mitjans en valor absolut (%) respecte a les dades del NIST de les propietats de saturació calculats amb el full de càlcul MS-Excel per l'equació cúbica Peng-Robinson amb el paràmetre original pels 23 refrigerants purs escollits. En la Gràfica 5.12. es pot observar un diagrama de barres amb els valors dels errors relatius mitjans en valor absolut (%) respecte a les dades del NIST de les propietats de saturació calculats amb el full de càlcul MS-Excel per l'equació cúbica Peng-Robinson amb el paràmetre optimitzat pels 23 refrigerants purs. Finalment es mostren els valors obtinguts del paràmetre F original i optimitzat en aquest TFG com també els valors numèrics dels valors en mitjanes absolutes (%) respecte a les dades del NIST de les propietats de saturació estudiades pels 23 refrigerants purs (Taula 5.6.).

En els diagrames exposats s'observa quins són els refrigerants que han donat menor error en la predicció de les propietats de saturació calculades, així com quines són les propietats termodinàmiques amb major o menor precisió de predicció respecte a les dades experimentals del NIST (o de la base de dades REFPROP 9.1)



Gràfica 5.11.-Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Peng-Robinson (1976) en la predicció de les propietats de saturació pels 23 refrigerants purs amb el paràmetre F original respecte a les dades experimentals del NIST.



Gràfica 5.12.-Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Peng-Robinson (1976) a l'hora de predir les propietats de saturació pels 23 refrigerants purs amb paràmetre F optimitzat respecte a les dades experimentals del NIST.

En la Taula 5.6 s'exposen els resultats dels errors relatius mitjans en valor absolut per cadascun dels 23 refrigerants, així com el valor del paràmetre, tant en la versió original com en l'optimització del paràmetre. Observant les mitjanes globals en els dos casos els errors relatius en les propietats termodinàmiques són menors en el cas de l'optimització del paràmetre, menys en el cas del volum de líquid saturat.

Nº	Substància	Equació Peng-Robinson (1976) amb κ original						Equació Peng-Robinson (1976) amb κ optimitzat					
		Errors relatius mitjans en valor absolut (%)						Errors relatius mitjans en valor absolut (%)					
		κ	P_s	V_Ls	V_Ls	Δh_v	Δs_v	κ	P_s	V_Ls	V_Ls	Δh_v	Δs_v
1	R-14/CF4	0,6413	1,23	1,95	7,60	2,49	2,49	0,6468	0,90	1,42	7,65	2,11	2,11
2	R-41/CH3F	0,6729	1,14	4,59	15,62	4,27	4,27	0,6668	0,96	3,70	15,71	3,86	3,86
3	R-32/CH2F2	0,7810	1,61	3,96	16,93	3,16	3,16	0,7741	0,66	2,27	17,02	2,73	2,73
4	R-23/CHF3	0,7615	0,85	2,07	6,70	2,15	2,15	0,7640	0,77	2,17	6,67	2,22	2,22
5	R-152a/CHF2-CH3	0,7787	0,74	1,95	9,95	2,56	2,56	0,7792	0,73	1,98	9,94	2,57	2,57
6	R-134a/CF3-CH2F	0,8499	1,60	2,16	5,09	2,48	2,48	0,8565	1,16	2,11	5,01	2,54	2,54
7	R-143a/CF3-CH3	0,7595	0,53	1,83	8,22	2,62	2,62	0,7600	0,53	1,87	8,22	2,64	2,64
8	R-125/CF3-CHF2	0,8202	1,04	1,40	3,88	1,94	1,94	0,8253	0,88	1,40	3,90	1,94	1,94
9	R-245fa/CF3CH2CHF2	0,9185	2,77	3,04	3,58	2,44	2,44	0,9318	1,86	2,76	3,62	2,50	2,50
10	R-245ca/CHF2CF2CH2F	0,8876	4,10	3,80	4,14	2,68	2,68	0,9053	2,71	3,16	4,22	2,58	2,58
11	R-236fa/CF3CH2CF3	0,9180	2,72	2,62	3,39	2,53	2,53	0,9296	1,88	2,32	3,42	2,54	2,54
12	R-236ea/CF3CHFCHF2	0,9067	0,53	0,93	4,36	2,11	2,11	0,9083	0,50	0,97	4,37	2,12	2,12
13	R-227ea/CF3CHFCHF3	0,8914	4,19	3,99	3,91	2,83	2,83	0,9087	2,40	2,93	3,99	2,67	2,67
14	R-161/CH3CH2F	0,6955	1,72	2,19	6,98	2,30	2,30	0,7016	1,28	2,05	6,90	2,32	2,32
15	R-116/CF3CF3	0,7526	0,40	1,21	6,15	2,19	2,19	0,7518	0,40	1,20	6,14	2,20	2,20
16	R-365mfc/CF3CH2CF2CH3	0,9183	0,67	0,91	4,61	2,61	2,61	0,9193	0,64	0,95	4,61	2,63	2,63
17	RE-143a/CH3-O-CF3	0,7976	0,31	2,12	9,90	2,97	2,97	0,7958	0,28	1,92	9,93	2,88	2,88
18	R-1234yf/CH2=CF-CF3	0,7797	0,33	0,91	4,11	2,22	2,22	0,7784	0,27	0,77	4,11	2,16	2,16
19	R-1234ze(E)/CHF=CH-CF3	0,8309	1,60	1,81	3,60	2,42	2,42	0,8375	1,21	1,65	3,62	2,40	2,40
20	R-717/NH3	0,7518	0,76	3,91	15,14	3,38	3,38	0,7480	0,41	3,22	15,19	3,12	3,12
21	R-744/CO2	0,7065	0,50	1,10	4,52	2,34	2,34	0,6987	0,21	0,73	4,51	2,30	2,30
22	R-600a/CH(CH3)3	0,6486	3,94	3,82	5,06	2,51	2,51	0,6628	2,23	2,66	5,14	2,27	2,27
23	R-1150/CH2=CH2	0,5062	2,21	2,57	6,77	2,76	2,76	0,5167	1,28	1,84	6,86	2,51	2,51
Mitjana Global			1,67	2,49	7,07	2,71	2,71		1,18	2,12	7,09	2,62	2,62

Taula 5.6.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Peng-Robinson (1976) a l'hora de predir les propietats de saturació pels 23 refrigerants purs escollits amb el paràmetre $\kappa=F$ original i optimitzat respecte a les dades experimentals del NIST i el valor del paràmetre en els dos casos estudiats.

Observant i interpretant els resultats s'extreuen com a conclusions generals a tenir en compte:

- L'equació d'estat cúbica Peng-Robinson dona una millor predicció en la propietat termodinàmica de la pressió de saturació tant en la versió original com pel valor F optimitzat respecte a altres propietats de saturació. Així, com en la propietat de volum de vapor líquid calculat amb l'equació d'estat Peng-Robinson tant pel paràmetre original com optimitzat l'error és el major obtingut respecte a les dades del NIST i a les altres propietats termodinàmiques estudiades
- Com s'observa al llarg de les taules i resultats d'errors exposats en aquest treball a temperatures més baixes l'equació Peng-Robinson amb el paràmetre optimitzat generalment dona un error més baix respecte a la utilització de la versió original, en canvi en un interval posterior (rang de temperatures mitges) aquest error és menor en el cas de l'equació Peng-Robinson en versió original, finalment el comportament predictiu s'igualava en resultats respecte a les dades del NIST.
- L'optimització del paràmetre F no dona una millora significativa en la predicció de les propietats de saturació. Inclús en el cas dels resultats del volum de líquid saturat no té cap efecte respecte dels resultats obtinguts amb l'equació d'estat Peng-Robinson amb el paràmetre original.
- Generalment a temperatures properes a la temperatura crítica de les substàncies estudiades l'error de predicció augmenta significativament. Aquest fenomen passa tant en el cas de l'equació Peng-Robinson amb paràmetre F original i F optimitzat.

**6. EQUACIONS D'ESTAT BWR
ESTUDI DE L'EQUACIÓ D'ESTAT
DE SOAVE-BWR (1999) PER A
DETERMINAR PROPIETATS
TERMODINÀMIQUES DE FLUIDS
REFRIGERANTS PURS**

6. ESTUDI DE L'EQUACIÓ D'ESTAT DE SOAVE-BWR (1999) PER A DETERMINAR PROPIETATS TERMODINÀMIQUES DE FLUIDS REFRIGERANTS PURS

6.1. Formulació matemàtica de l'equació d'estat Soave-BWR (1999)

L'any 1999 Giorgio S. Soave realitza una modificació de l'equació Soave-BWR (1995). L'equació de l'any 1995 predecessora de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) parteix de l'equació d'estat Benedict-Webb-Rubin (1940), així com de les seves posteriors modificacions tant l'equació d'estat BWR-Starling (1973) com la generalització realitzada per Lee-Kesler (1975) de l'equació d'estat BWR.

La modificació de l'any 1999 és una simplificació respecte a l'equació de l'any 1995 i ve donada per l'eliminació d'un terme ($C\rho^2$), ja que segons va comprovar Soave, l'efecte d'aquest és negligible en el comportament global de l'equació d'estat. Això significa que un menor nombre de termes en l'equació d'estat produeix potencialment una menor precisió, però al mateix temps un nombre menor de restriccions addicionals.

Equació d'estat Soave-BWR (1995) [7]:

$$Z = \frac{P}{RT\rho} = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^4 + E\rho^2(1 + F\rho^2) \exp(-F\rho^2) \quad [6.1]$$

Equació d'estat Soave-BWR (1999) [6]:

$$Z = \frac{P}{RT\rho} = 1 + B\rho + D\rho^4 + E\rho^2(1 + F\rho^2) \exp(-F\rho^2) \quad [6.2]$$

on:

P : Pressió absoluta de la substància (bars)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

ρ : densitat de la substància (kmol/m^3)

B, C, D, E, F: paràmetres de l'equació determinats per a cada substància i expressats en forma generalitzada.

R: Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar m}^3}{\text{K kmol}}$

Per descriure els paràmetres B, D, E i F de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) s'utilitzen les desviacions dels paràmetres respecte dels seus valors crítics i s'expressen com a funcions de la temperatura reduïda (T_r) i el factor acèntric (ω). En l'article Soave-BWR (1995) [7], es defineixen els següents paràmetres adimensionals β , δ , ε i ϕ i la seva relació amb els paràmetres originals B, D, E i F de l'equació:

$$B = \beta \frac{R T_c}{P_c} \quad \Rightarrow \quad \beta = B \frac{P_c}{R T_c} \quad [6.3]$$

$$D = \delta \left(\frac{R T_c}{P_c} \right)^4 \quad \Rightarrow \quad \delta = D \left(\frac{P_c}{R T_c} \right)^4 \quad [6.4]$$

$$E = \varepsilon \left(\frac{R T_c}{P_c} \right)^2 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = E \left(\frac{P_c}{R T_c} \right)^2 \quad [6.5]$$

$$F = \phi \left(\frac{R T_c}{P_c} \right)^2 \quad \Rightarrow \quad \phi = F \left(\frac{P_c}{R T_c} \right)^2 \quad [6.6]$$

Els nous paràmetres adimensionals β , δ , ε estan relacionats amb β_c , δ_c , ε_c . El conjunt d'equacions és:

$$\beta = \beta_c + b_1 \left(1 - \frac{1}{T_r^{1,6}}\right) + b_2 \left(1 - \frac{1}{T_r^3}\right) \quad [6.7]$$

$$\delta = \delta_c \left[1 + d_1 \left(\frac{1}{T_r} - 1\right) + d_2 \left(\frac{1}{T_r} - 1\right)^2\right] \quad [6.8]$$

$$\varepsilon = \varepsilon_c + e_1 \left(\frac{1}{T_r} - 1\right) + e_2 \left(\frac{1}{T_r} - 1\right)^2 + e_3 \left(\frac{1}{T_r} - 1\right)^3 \quad [6.9]$$

$$\phi = f Z_c^2 \quad [6.10]$$

on:

$$b_1 = 0,422 \quad [6.11]$$

$$b_2 = 0,234\omega \quad [6.12]$$

$$d_1 = 0,4912 + 0,6478\omega \quad [6.13]$$

$$d_2 = 0,3000 + 0,3619\omega \quad [6.14]$$

$$e_1 = 0,0841 + 0,1318\omega + 0,0018\omega^2 \quad [6.15]$$

$$e_2 = 0,0750 + 0,2408\omega - 0,0140\omega^2 \quad [6.16]$$

$$e_3 = -0,0065 + 0,1798\omega - 0,0078\omega^2 \quad [6.17]$$

$$f = 0,77 \quad [6.18]$$

$$\beta_c = b Z_c \quad [6.19]$$

$$\delta_c = d Z_c^4 \quad [6.20]$$

$$\varepsilon_c = e Z_c^2 \quad [6.21]$$

Els paràmetres b , d i e es calculen amb les equacions (resultat d'aplicar les condicions del Punt Crític):

$$e = (2 - 5Z_c) / [(1 + f + 3f^2 - 2f^3) \cdot \exp(-f)] \quad [6.22]$$

$$d = [1 - 2Z_c - e(1 + f - 2f^2) \cdot \exp(-f)] / 3 \quad [6.23]$$

$$b = Z_c - 1 - d - e(1 + f) \cdot \exp(-f) \quad [6.24]$$

on:

T_r : Temperatura reduïda de la substància: $T_r = T/T_c$

T_c : Temperatura crítica de la substància (K)

P_c : Pressió crítica de la substància (bars)

ω : factor acèntric de la substància

Z_c : factor de compressibilitat crític: $Z_c = \frac{P_c}{RT_c \rho_c}$

R: Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

Les Equacions de la [6.3] a la [6.24] defineixen els paràmetres dels components purs. En l'Annex A.6. s'explica de forma més extensa la determinació dels paràmetres.

Una vegada tenim, per a una substància donada a unes determinades condicions de P i T , construïda l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb el factor de compressibilitat (Z) cal cercar les solucions. En l'Annex A.11. s'explica la solució numèrica emprant el mètode iteratiu de Newton-Raphson combinat amb el mètode de Bisecció per a garantir la convergència en el càlcul de les solucions en una equació tipus BWR. El mètode iteratiu garanteix una bona precisió en la solució obtinguda de l'orde de 10^{-15} . En concret, en els fulls de càlcul MS-Excel es resol l'equació d'estat pel valor adimensional Ψ . Aquesta definició fou introduïda per Soave en el seu article de l'any 1995 [7]:

$$\Psi = \frac{RT_c}{vP_c} = \rho \frac{RT_c}{P_c} = \frac{1}{Z} \cdot \frac{P_r}{T_r} \quad [6.25]$$

o bé:

$$Z = \frac{P}{RT\rho} = \frac{P_r/T_r}{\Psi} \quad [6.26]$$

Quan el valor de Z , Eq. [6.26], i els valors de B , D , E i F , Eqs. [6.3] a [6.6] se substitueixen en l'Eq. [6.2] i se simplifica resulta la següent equació d'estat Soave-BWR (1999) adimensional en la variable Ψ :

$$\Psi \left[1 + \beta\Psi + \delta\Psi^4 + \varepsilon\Psi^2(1 + \phi\Psi^2)e^{-\phi\Psi^2} \right] = \frac{P_r}{T_r} \quad [6.27]$$

L'equació Soave-BWR (1999) adimensional es resol en la variable Ψ fixat un valor de P_r i T_r . Els valors dels paràmetres β , δ , ε i ϕ , per una determinada substància pura, estan definits en les equacions [6.7, 6.8, 6.9 i 6.10].

Per la seva resolució s'aplica el mètode de Newton-Raphson combinat amb Bisecció (zona d'una fase) o el mètode de Newton-Raphson simple (zona de dues fases, per cercar les propietats de saturació):

$$\Psi_{i+1} = \Psi_i - \frac{f(\Psi_i)}{f'(\Psi_i)} \quad [6.28]$$

on:

$$f(\Psi) = \Psi \left[1 + \beta\Psi + \delta\Psi^4 + \varepsilon\Psi^2(1 + \phi\Psi^2)e^{-\phi\Psi^2} \right] - \frac{P_r}{T_r} = 0 \quad [6.29a]$$

$$f'(\Psi) = \frac{df(\Psi)}{d\Psi} = 1 + 2\beta\Psi + 5\delta\Psi^4 + \varepsilon\Psi^2(3 + 3\phi\Psi^2 - 2\phi^2\Psi^4) \cdot e^{-\phi\Psi^2} \quad [6.29b]$$

$$f''(\Psi) = 2\beta + 20\delta\Psi^3 + 2\varepsilon\Psi(3 + 3\phi\Psi^2 - 9\phi^2\Psi^4 + 2\phi^3\Psi^6) \cdot e^{-\phi\Psi^2} \quad [6.29c]$$

- Per $T_r < 1$ la funció $f(\Psi)$ té almenys un màxim i almenys un mínim on: $f'(\Psi) = 0$
- Per $T_r = 1$ la funció $f(\Psi)$ té un punt d'inflexió amb: $\left. \begin{matrix} f'(\Psi) = 0 \\ f''(\Psi) = 0 \end{matrix} \right\} \text{ per } T_r = 1$

En la determinació de les propietats de saturació, el valor inicial de Ψ es calcula amb l'Eq. [6.30] pel cas del líquid saturat i pel cas del vapor saturat es calcula amb l'Eq. [6.31] (veure l'Annex A.8):

[6.30]

$$\Psi_i = \frac{1}{Z_c^{1+(1-T_r)^{2/7}}} \quad \text{Equació de Rackett}$$

[6.31]

$$\Psi_i = \frac{P_s/T_r}{Z_{vs}} \quad \text{Equació de Pitzer}$$

Condicions per la resolució de l'Eq. [6.29a], equació d'estat Soave-BWR (1999), i verificacions:

- El rang de Ψ del fluid està entre 0 a 16.
- Per $Tr < 1$, el valor de Ψ del màxim (Ψ_{\max}) de la isoterma es verifica substituint el valor calculat en l'Equació [6.29b], $f'(\Psi_{\max})=0$ i en l'Equació [6.29c], $f''(\Psi_{\max}) < 0$
- Per $Tr < 1$, el valor de Ψ del mínim (Ψ_{\min}) de la isoterma es verifica substituint el valor calculat en l'Equació [6.29b], $f'(\Psi_{\min})=0$ i en l'Equació [6.29c], $f''(\Psi_{\min}) > 0$

Si les verificacions no es compleixen vol dir que les solucions calculades pel Mètode de Brent no tenen sentit físic (veure Annex A.9).

Coeficient de fugacitat

El coeficient de fugacitat es calcula a partir de l'equació general [6.32] que aplicada a l'equació d'estat Soave-BWR (1999) es desenvolupa l'Equació [6.33]

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln Z - \int_{\infty}^v \left(\frac{P}{RT} - \frac{1}{v} \right) dv \quad [6.32]$$

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln Z + \beta \Psi + \frac{1}{4} \delta \Psi^4 - \frac{\epsilon}{\phi} \left[\left(1 + \frac{1}{2} \phi \Psi^2 \right) \cdot e^{-\phi \Psi^2} - 1 \right] \quad [6.33]$$

on:

T: Temperatura de la substància (K)

P: Pressió de la substància (bars)

Z: factor de compressibilitat (adimensional)

β , δ , ϵ i ϕ : paràmetres de l'equació Soave-BWR (1999) definits per a cada substància.

Càlcul de l'entalpia (Δh_v) i l'entropia de vaporització (Δs_v)

Per a calcular l'entalpia de vaporització (Δh_v) i l'entropia de vaporització (Δs_v) s'usa la següent expressió. (En l'Annex A.6 s'explica el valor de les derivades):

$$\frac{\Delta h_v}{RT} = \left[Z - T_r \left(\frac{d\beta}{dT_r} \right) \Psi - \frac{1}{4} T_r \left(\frac{d\delta}{dT_r} \right) \Psi^4 + \frac{T_r \left(\frac{d\epsilon}{dT_r} \right)}{\phi} \left[\left(1 + \frac{1}{2} \phi \Psi^2 \right) \cdot e^{-\phi \Psi^2} - 1 \right] \right]_{\Psi_L^S}^{\Psi_V^S} \quad [6.34]$$

$$\Delta s_v(T) = \frac{\Delta h_v(T)}{T} \quad [6.35]$$

6.2. Càlcul de pressió de saturació (P_s), volum de vapor saturat (v_v^s) i volum de líquid saturat (v_L^s) amb l'equació d'estat Soave-BWR (1999) fixada una temperatura T

Seguidament es procedeix a comentar el procediment pel càlcul de la pressió de saturació (P_s) i els volums de vapor i líquid saturat (v_v^s i v_L^s respectivament) fent ús de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original.

Donada una temperatura (T) d'un fluid seleccionat entre la temperatura del punt triple i el punt crític ($T_{PT} \leq T \leq T_c$) es calcula la P_{\max} (vapor) per trobar Ψ_{\max} i la P_{\min} (líquid) per trobar Ψ_{\min} complint que $\Psi_{\max} < \Psi_{\min}$ (aplicant el mètode numèric de Brent). S'estima un valor inicial de la pressió de saturació ($P_s^{(0)}$) per Ambrose-Walton (Equació [6.38]) i es realitza una verificació: $P_{\min} < P_s^{(0)} < P_{\max}$. A continuació,

es resol l'equació per obtenir els valors de Ψ_L i Ψ_V amb $P_s^{(n-1)}$ i se cerquen els coeficients de fugacitat (ϕ_L i ϕ_V). S'empra l'Equació [2.15] per obtenir les fugacitats (f_L i f_V) Finalment:

- Si s'acompleix que $|f_L/f_V - 1| < 10^{-9}$ la pressió de saturació és correcta.
- Si $f_L < f_V$ vol dir que la pressió de saturació es massa baixa.
- Si $f_V < f_L$ vol dir que la pressió de saturació és massa alta.

Ens els últims dos casos exposats anteriorment es continua amb el procés d'iteració de la pressió de saturació (de $P^{(n-1)}$ a $P^{(n)}$) com s'indica en la Figura 6.1.

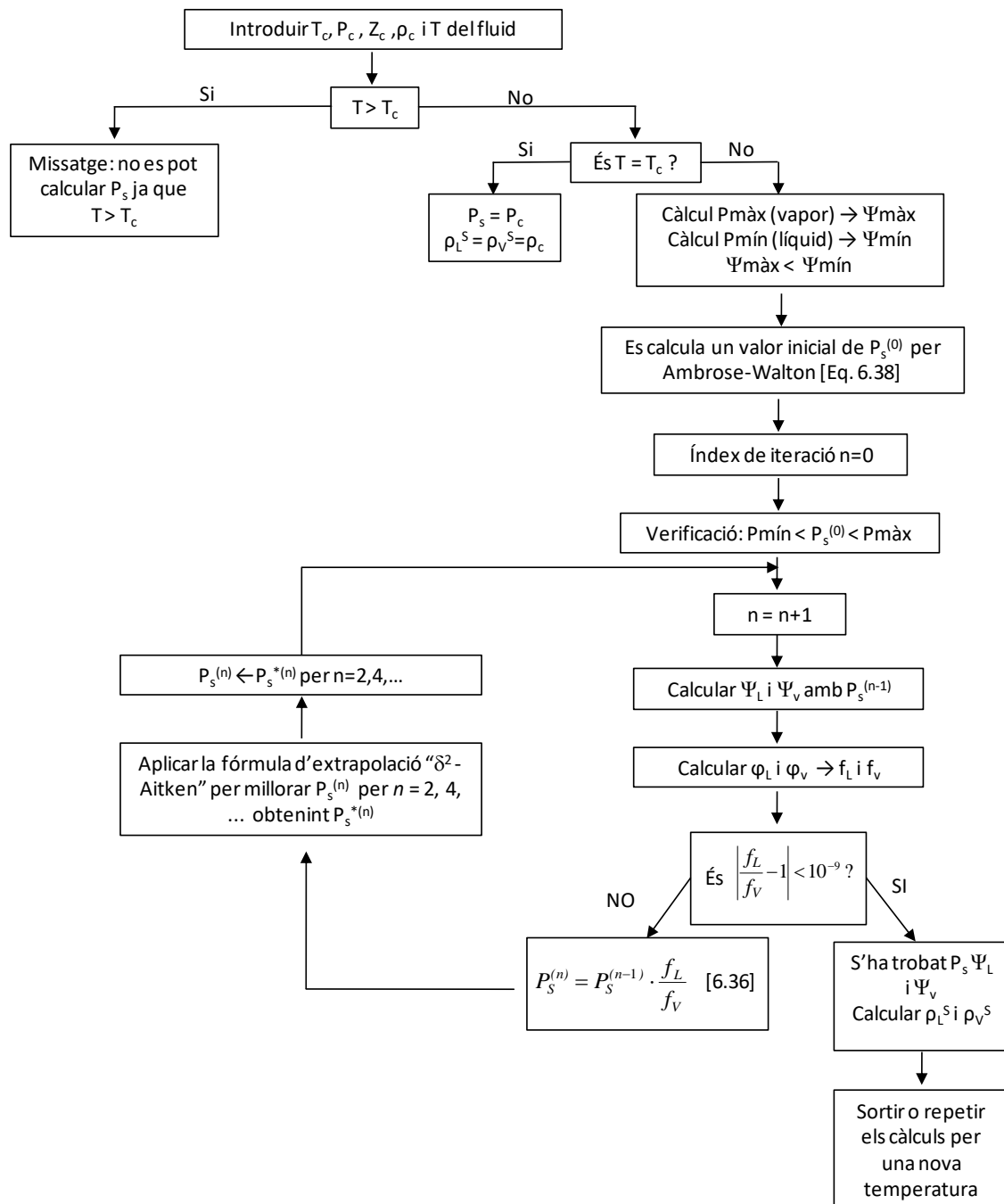


Figura 6.1.-Esquema de càlcul de la pressió de saturació P_s i la densitat de líquid i vapor saturat ρ_L^s i ρ_V^s d'un fluid pur a una temperatura (T) en base a l'equació d'estat Soave-BWR (1999)

Per tal d'accelerar la convergència s'ha introduït la fórmula d'extrapolació " δ^2 - Aitken" ("Aitken's delta squared extrapolation") [87] ó [88], adaptada al nostre cas pel càlcul de la pressió de saturació: l'Equació [6.37].

La fórmula d'extrapolació " δ^2 - Aitken" ("Aitken's delta squared extrapolation"), aplicada al nostre cas per la determinació de la pressió de saturació, en la iteració "n" (on $n = 2, 4, \dots$) és:

$$P_s^{*(n)} = P_s^{(n)} - \frac{(P_s^{(n)} - P_s^{(n-1)})^2}{P_s^{(n)} - 2P_s^{(n-1)} + P_s^{(n-2)}} \quad [6.37]$$

on:

$P_s^{(n-2)}, P_s^{(n-1)}, P_s^{(n)}$: Valors de les pressions de saturació en les iteracions "n-2", "n-1", "n" (bars)
 $P_s^{*(n)}$: Valor de la pressió de saturació en la iteració "n" a partir de l'extrapolació " δ^2 - Aitken" (bars)

D'aquesta manera, la convergència de la pressió de saturació s'obté en 5 iteracions.

En el càlcul de la pressió de saturació amb l'equació d'estat, el valor inicial de la mateixa ve donada per l'equació de Ambrose-Walton (1989) [7]:

$$\ln(P_{r,s}) = [\pi_1(1-T_r) + \pi_2(1-T_r)^{3/2} + \pi_3(1-T_r)^{5/2} + \pi_4(1-T_r)^5] / T_r \quad [6.38]$$

on:

$T_r = \frac{T}{T_c}$: Temperatura reduïda del fluid (adimensional) ; $P_{r,s} = \frac{P_s}{P_c}$: Pressió reduïda de saturació
 $\pi_1 = -5,97616 - 5,03365\omega - 0,64771\omega^2$
 $\pi_2 = 1,29874 + 1,11505\omega + 2,41539\omega^2$
 $\pi_3 = -0,60394 - 5,41217\omega - 4,26979\omega^2$
 $\pi_4 = -1,06841 - 7,46628\omega + 3,25259\omega^2$
 ω : factor acèntric (adimensional)

El procediment mostrat en la Figura 6.1. s'ha programat en un full de càlcul MS-Excel (veure Figura 6.2) que s'emptra per al càlcul de l'equació d'estat Soave-BWR (1999). Aquest procediment també s'utilitza en el full de càlcul per l'optimització dels paràmetres ($b_1, b_2, d_1, d_2, e_1, e_2, e_3, f$) de l'equació d'estat Soave-BWR (1999), el qual s'obté utilitzant l'eina Solver de MS-Excel (veure Apartat 6.4).

En les Figures de la 6.2 a la 6.7 es mostra la determinació de la pressió de saturació (P_s) del fluid refrigerant R245fa per la temperatura $T = 310K$ fent ús de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la versió original. En aquest cas gràcies a la fórmula d'extrapolació " δ^2 - Aitken", la convergència s'ha produït en 5 iteracions.

En la Figura 6.2 s'observen les propietats termodinàmiques del fluid refrigerant R-245fa extretes del NIST ($T_c, P_c, Z_c, \omega, PM$). La pressió de saturació es calcula a $T = 310K$. Es donen els càlculs dels paràmetres ($\beta, \delta, \epsilon, \phi, b_1, b_2, d_1, d_2, e_1, e_2, e_3, f, \beta_c, \delta_c, \epsilon_c, e, d$ i b) de l'equació Soave-BWR (1999). En aquest apartat del càlcul es realitzen les verificacions i els càlculs indicats en la Figura 6.1 com $P_{m\grave{a}x}, P_{m\grave{in}}, \Psi_{m\grave{a}x}, \Psi_{m\grave{in}}$ i la verificació del comportament de la funció $f'(\Psi)$ i $f''(\Psi)$ en el màxim i mínim de la isoterma.

Es realitza el càlcul de la pressió de saturació inicial per l'equació d'Ambrose-Walton $P_s^{(0)} = 2,24834565$ bars. A continuació es procedeix a realitzar la primera iteració (veure Figura 6.3).

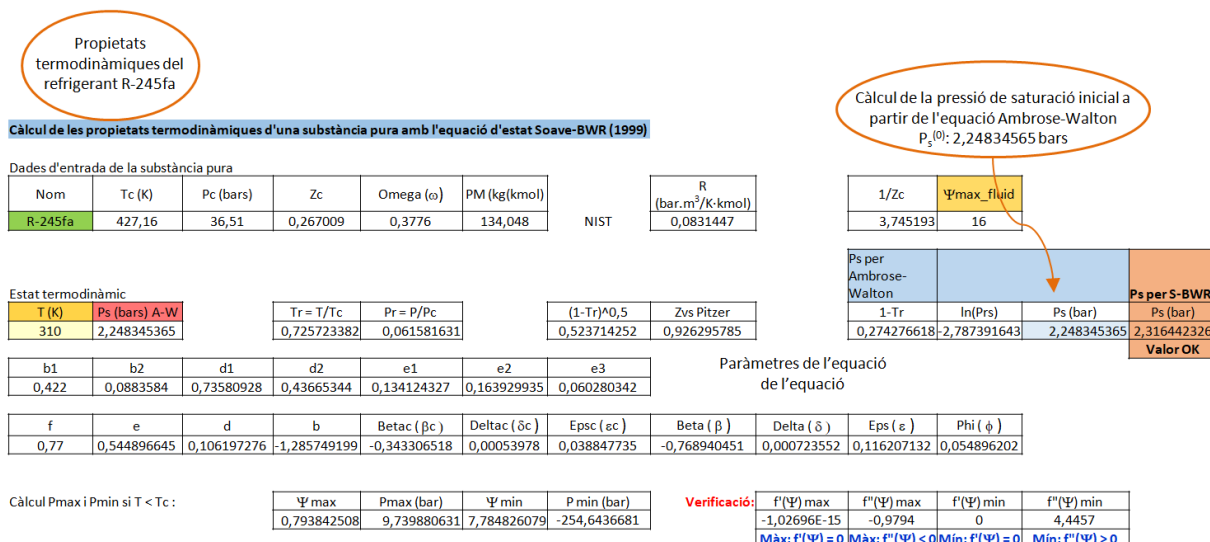


Figura 6.2.- Càlcul de la Pressió de saturació inicial a partir de l'equació Ambrose-Walton (P_s) del fluid R-245fa a una temperatura $T=310$ K en base a l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original.

A continuació en la Figura 6.3, es mostra el càlcul realitzat per la iteració 1. Emprant la pressió de saturació inicial $P_s^{(0)}=2,24834565$ bars per realitzar el càlcul dels valors adimensionals de Ψ_L^s i Ψ_V^s amb la resolució de l'equació Soave-BWR (1999). Finalment es troba $P_s^{(1)}=2,31096647$ bars. Per a poder iniciar el càlcul, s'agafen els valors inicials: $\Psi_L^s=9,327150119$ (equació Rackett) i $\Psi_V^s=0,091607364$ (correlació de Pitzer). També es calcula el quocient de fugacitats $f_L/f_V=1,027852085$. Com el quocient de fugacitats no compleix que $|f_L/f_V - 1| < 10^{-9}$, es continua amb el càlcul.

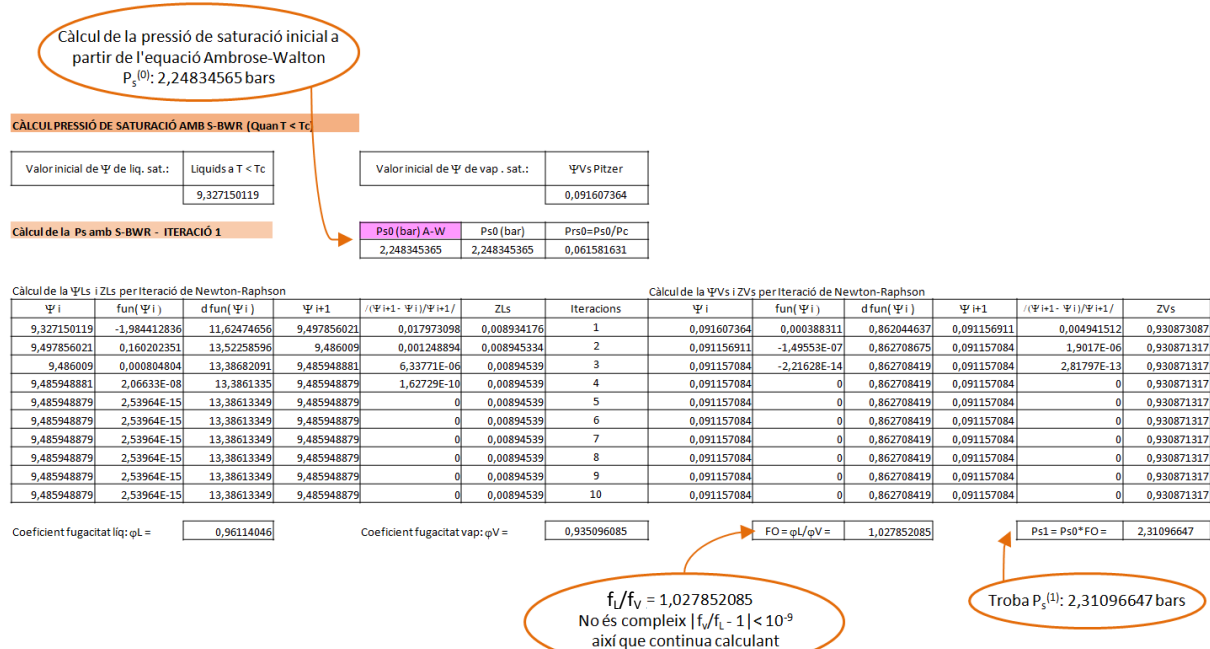


Figura 6.3.- Iteració 1 del càlcul de la Pressió de saturació (P_s) del fluid R-245fa a una temperatura $T=310$ K en base a l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original. Càlcul de Ψ_i tant pel vapor saturat com pel líquid saturat.

En la Figura 6.4 s'exposa la segona iteració pel càlcul de la pressió de saturació. Emprant la pressió de saturació calculada en la iteració 1 $P_s^{(1)}=2,31096647$ bars per realitzar el càlcul dels valors adimensionals de Ψ_L^s i Ψ_V^s amb la resolució de l'equació Soave-BWR (1999). Finalment es troba $P_s^{(2)}=2,31600117$ bars i

el quocient de fugacitats $f_L/f_V=1,002178612$. Com el quocient de fugacitats no compleix que $|f_L/f_V - 1| < 10^{-9}$, es continua amb el càlcul.

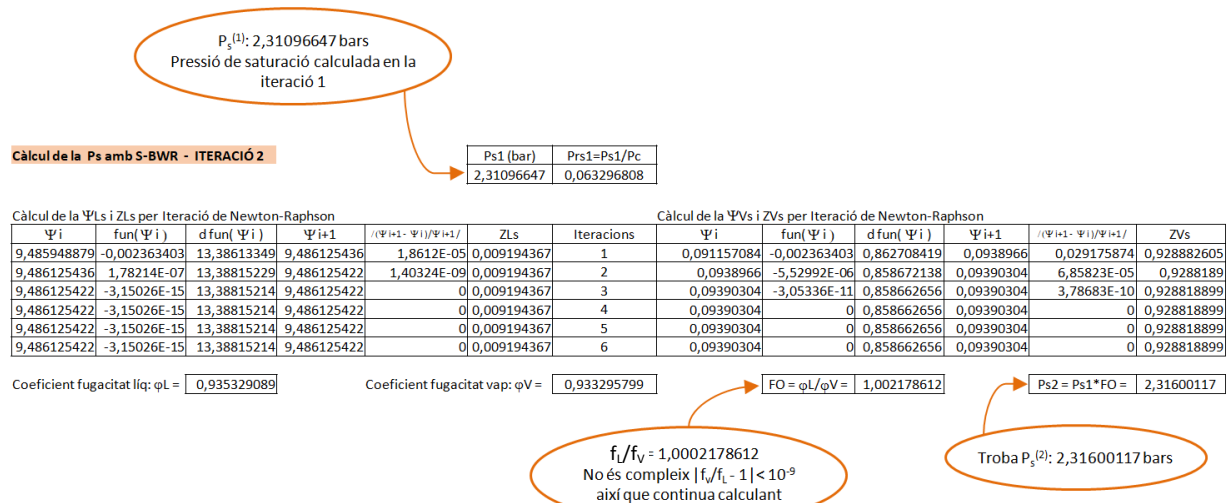


Figura 6.4.- Iteració 2 del càlcul de la Pressió de saturació (P_s) del fluid R-245fa a una temperatura $T=310$ K en base a l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original.

En la Figura 6.5 s'exposa la tercera iteració pel càlcul de la pressió de saturació. Emprant la pressió de saturació calculada en la iteració 2, $P_s^{(2)}=2,31600117$ bars, juntament amb els valors de $P_s^{(1)}=2,31096647$ bars i $P_s^{(0)}=2,24834565$ bars, s'aplica l'equació [6.37] de l'extrapolació "delta quadrat d'Aitken" i es troba $P_s^{*(2)}=2,316441347$ bars. Amb aquest valor de $P_s^{*(2)}$ s'inicia la tercera iteració. El resultat de la iteració és que el quocient de fugacitats és $f_L/f_V=1,0000000389$. Com el coeficient de fugacitat no compleix que $|f_L/f_V - 1| < 10^{-9}$, es continua amb el càlcul.

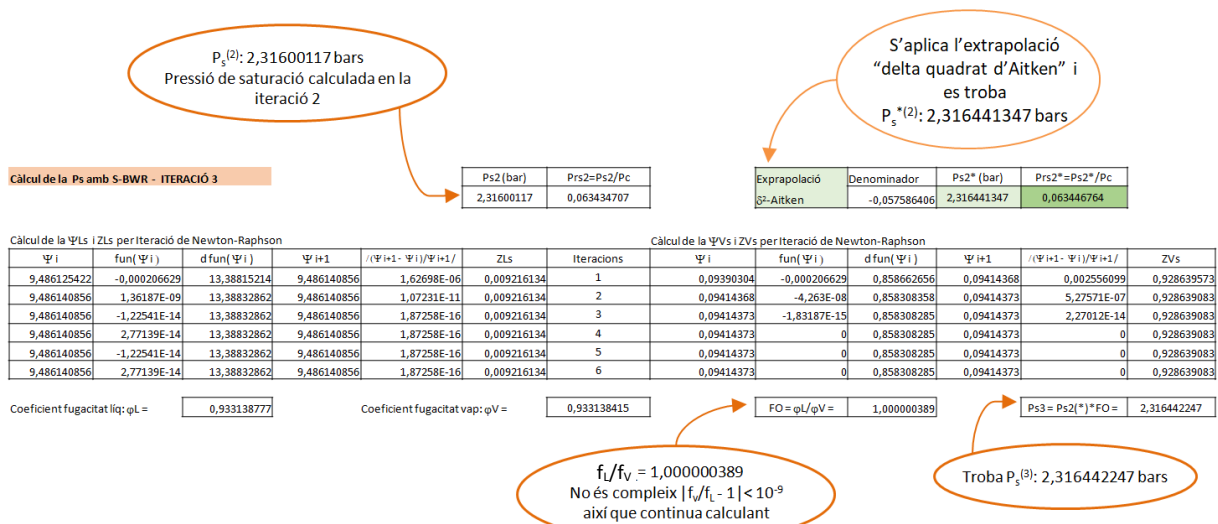


Figura 6.5.- Iteració 3 del càlcul de la Pressió de saturació (P_s) del fluid R-245fa a una temperatura $T=310$ K en base a l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original.

En la Figura 6.6 s'exposa la quarta iteració pel càlcul de la pressió de saturació. Emprant la pressió de saturació calculada en la iteració 3 $P_s^{(3)}=2,316442247$ bars per realitzar el càlcul dels valors adimensionals de Ψ_L^s i Ψ_V^s amb la resolució de l'equació Soave-BWR (1999). Finalment es troba

$P_s^{(4)}=2,316442319$ bars i el quocient de fugacitats és $f_L/f_V=1,000000031$. Com el quocient de fugacitats no compleix que $|f_L/f_V - 1| < 10^{-9}$, es continua amb el càlcul.

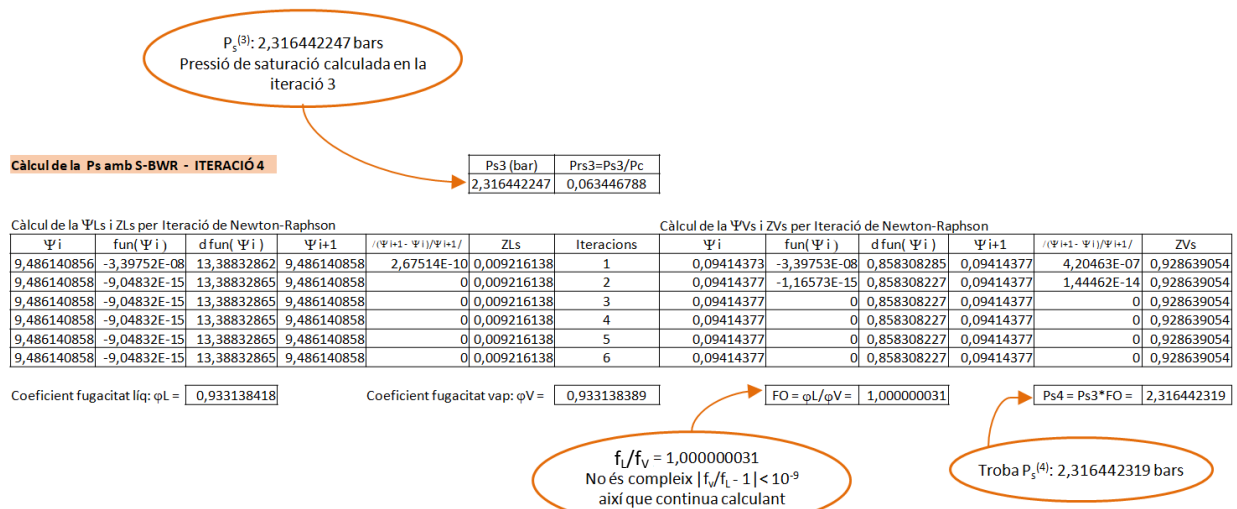


Figura 6.6.- Iteració 4 del càlcul de la Pressió de saturació (P_s) del fluid R-245fa a una temperatura $T=310$ K en base a l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original.

En la Figura 6.7 s'exposa la cinquena iteració pel càlcul de la pressió de saturació. Emprant la pressió de saturació calculada en la iteració 4, $P_s^{(4)}=2,316442319$ bars, juntament amb els valors de $P_s^{(3)}=2,316442247$ bars i $P_s^{*(2)}=2,316441347$ bars, s'aplica l'equació [6.37] i es troba $P_s^{*(4)}=2,316442326$ bars. Amb aquest valor de $P_s^{*(4)}$ s'inicia la cinquena iteració. El resultat és $P_s^{(5)}=2,316442326$ bars i el quocient de fugacitats és $f_L/f_V=1$. Com que $|f_L/f_V - 1| < 10^{-9}$, el càlcul ha convergit. Amb aquest resultat de la pressió de saturació i els valors de Ψ_L^s i Ψ_V^s es poden calcular les altres propietats de saturació.

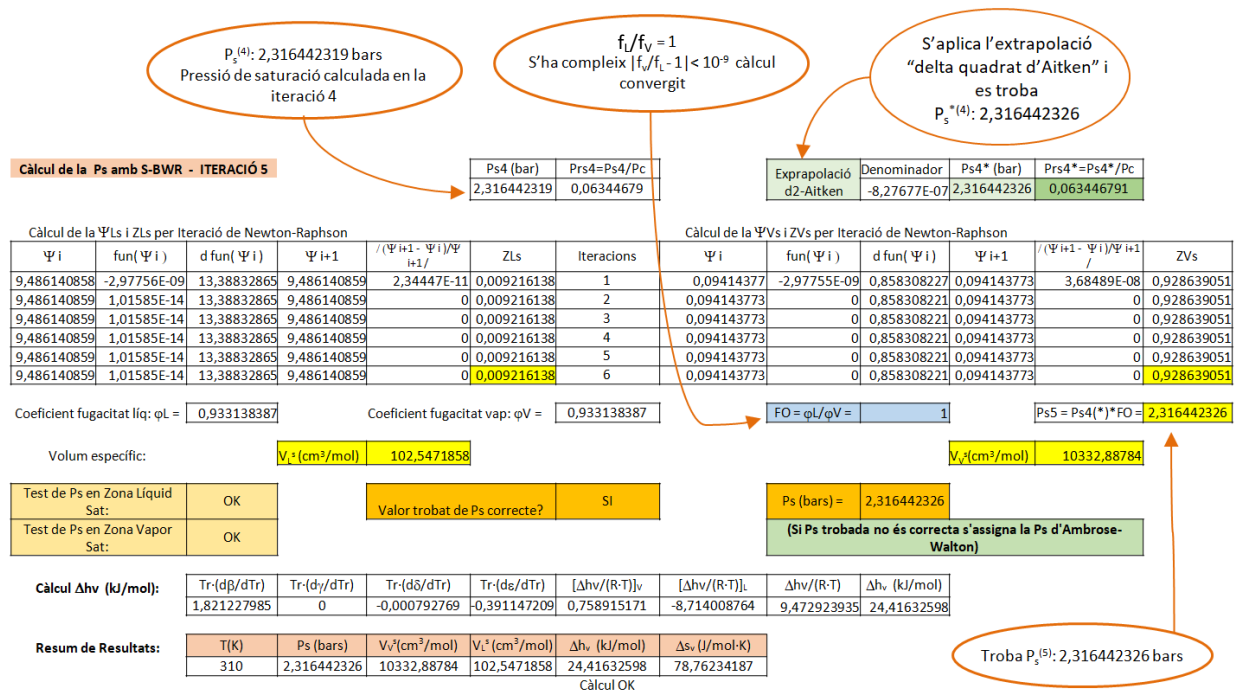


Figura 6.7.- Iteració 5 del càlcul de la Pressió de saturació (P_s) del fluid R-245fa a una temperatura $T=310$ K en base a l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original.

6.3.- Optimització dels paràmetres de l'equació Soave-BWR (1999) amb l'eina Solver de MS-Excel.

Com s'ha comentat en l'Apartat anterior 5.3. Solver és una eina de càlcul numèric que inclou el MS-Excel, el qual permet entre altres coses resoldre sistemes d'equacions no-lineals amb diferents incògnites i resoldre problemes d'optimització de funcions objectiu no-lineals amb o sense restriccions. En aquest TFG, amb l'eina Solver s'han optimitzat els paràmetres de les diferents equacions d'estat estudiades en aquest treball pels 23 fluids refrigerants considerats.

En aquest cas, s'han optimitzat en un cas 7 paràmetres ($b_1, b_2, d_1, d_2, e_1, e_2$ i e_3) i en l'altre cas 8 paràmetres ($b_1, b_2, d_1, d_2, e_1, e_2, e_3$ i f), ja que es vol comprovar quina és l'afectació de l'optimització del valor f (que en la versió original es fixa en $f=0,77$ com una constant) per a determinar els valors òptims dels paràmetres de l'equació d'estat Soave-BWR (1999). El que es fa és minimitzar el valor següent de la funció objectiu:

$$F.O_{\text{ABSOLUTS}} = w_p \sum_{i=1}^N \left| 1 - \frac{P_{sc}}{P_{se}} \right|_i + w_{v_v} \sum_{i=1}^N \left| 1 - \frac{v_{vc}^s}{v_{ve}^s} \right|_i + w_{v_L} \sum_{i=1}^N \left| 1 - \frac{v_{Lc}^s}{v_{Le}^s} \right|_i + w_h \sum_{i=1}^N \left| 1 - \frac{\Delta h_{vc}}{\Delta h_{ve}} \right|_i \quad [6.39]$$

on:

$P_{s,e}, P_{s,c}$: Pressió de saturació experimental (segons NIST) i calculada amb l'equació d'estat de Soave-BWR (1999) a una temperatura T per un fluid donat (bars).

v_{ve}^s, v_{vc}^s : Volum de vapor saturat experimental (segons NIST) i calculat amb l'equació d'estat de Soave-BWR (1999) a una temperatura T per un fluid donat (v_v^s (cm³/mol)).

v_{Le}^s, v_{Lc}^s : Volum de líquid saturat experimental (segons NIST) i calculat amb l'equació d'estat de Soave-BWR (1999) a una temperatura T per un fluid donat (v_L^s (cm³/mol)).

$\Delta h_{ve}, \Delta h_{vc}$: Entalpia de vaporització experimental (segons NIST) i calculat amb l'equació d'estat de Soave-BWR (1999) a una temperatura T per un fluid donat (Δh_s (kJ/mol)).

N : Nombre de dades de temperatura T (i propietats termodinàmiques) considerades per un fluid donat.

$w_p, w_{v_v}, w_{v_L}, w_h$: Ponderació o pes associat a cada terme de la funció objectiu. En el nostre cas se li dóna el mateix pes a cadascun dels 4 termes. Per tant: $w_p = w_{v_v} = w_{v_L} = w_h = 1$

Atenent la Figura 6.8 la configuració de Solver per a dur a terme l'optimització dels paràmetres:

- Cel·la objectiu: Aquesta és la cel·la que representa la funció objectiu del problema. En el nostre exemple, volem minimitzar el valor de la funció objectiu donada per l'Equació [6.39].
- Cel·les de les variables: Són les cel·les que es poden modificar per arribar al resultat desitjat (mínim de la cel·la objectiu pel nostre cas). En el nostre exemple, aquesta cel·la de les variables conté els valors de 7 paràmetres ($b_1, b_2, d_1, d_2, e_1, e_2$ i e_3) i en l'altre cas 8 paràmetres ($b_1, b_2, d_1, d_2, e_1, e_2, e_3$ i f) de l'equació d'estat Soave-BWR (1999).
- Restriccions: aquestes són les restriccions o limitacions les quals Solver ha de tenir en compte per resoldre el problema. En aquest cas per tots els paràmetres s'han establert les següents restriccions:

b_1 mín/màx	b_2 mín/màx	d_1 mín/màx	d_2 mín/màx	e_1 mín/màx	e_2 mín/màx	e_3 mín/màx	f mín/màx
$b_1 \cdot 0,85$	$b_2 \cdot 0,85$	$d_1 \cdot 0,85$	$d_2 \cdot 0,85$	$e_1 \cdot 0,85$	$e_2 \cdot 0,85$	$e_3 \cdot 0,85$	0,75
$b_1 \cdot 1,15$	$b_2 \cdot 1,15$	$d_1 \cdot 1,15$	$d_2 \cdot 1,15$	$e_1 \cdot 1,15$	$e_2 \cdot 1,15$	$e_3 \cdot 1,15$	0,775

Taula 6.1.- Restriccions utilitzades pels paràmetres per l'optimització (límits de càlcul)

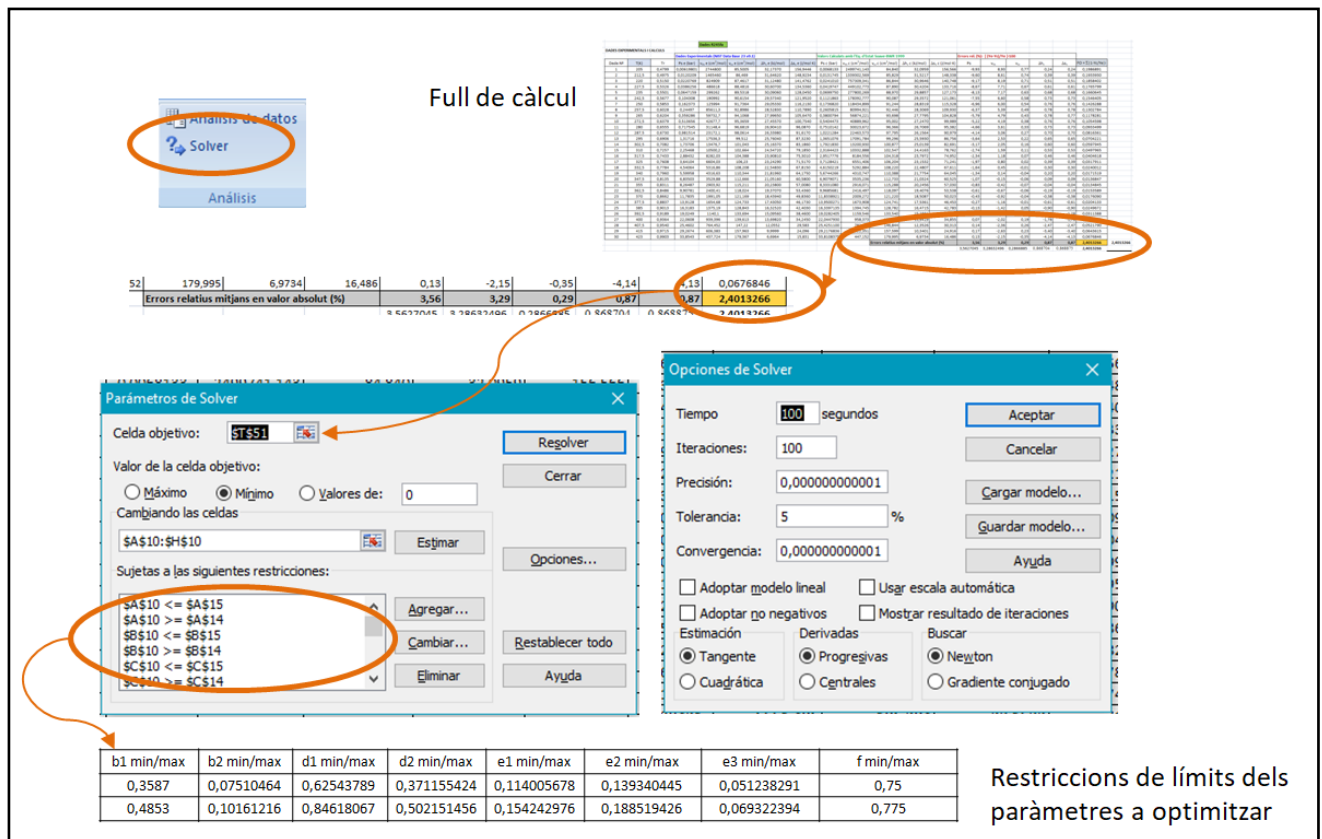


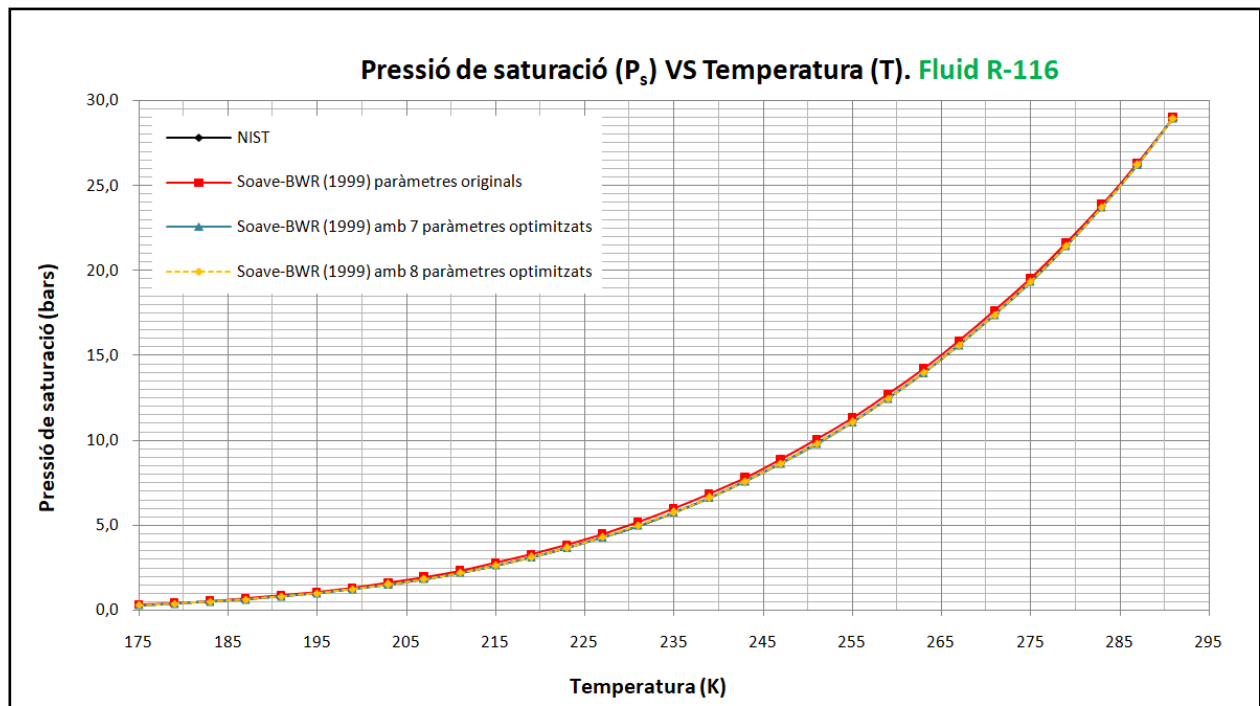
Figura 6.8.- Finestra de configuració dels paràmetres del Solver i la finestra d'opcions de l'eina Solver.

6.4. Estudi de la pressió de saturació (P_s), volum de vapor saturat (v_v^s) i volum de líquid saturat (v_L^s)

En aquest apartat s'exposen els resultats de predicció de l'equació d'estat de Soave-BWR (1999) a l'hora de calcular les pressions de saturació (P_s), volum del vapor saturat (v_v^s) i volum del líquid saturat (v_L^s) en diversos refrigerants estudiats. Concretament es mostren els resultats dels refrigerants R-116 i R-236ea.

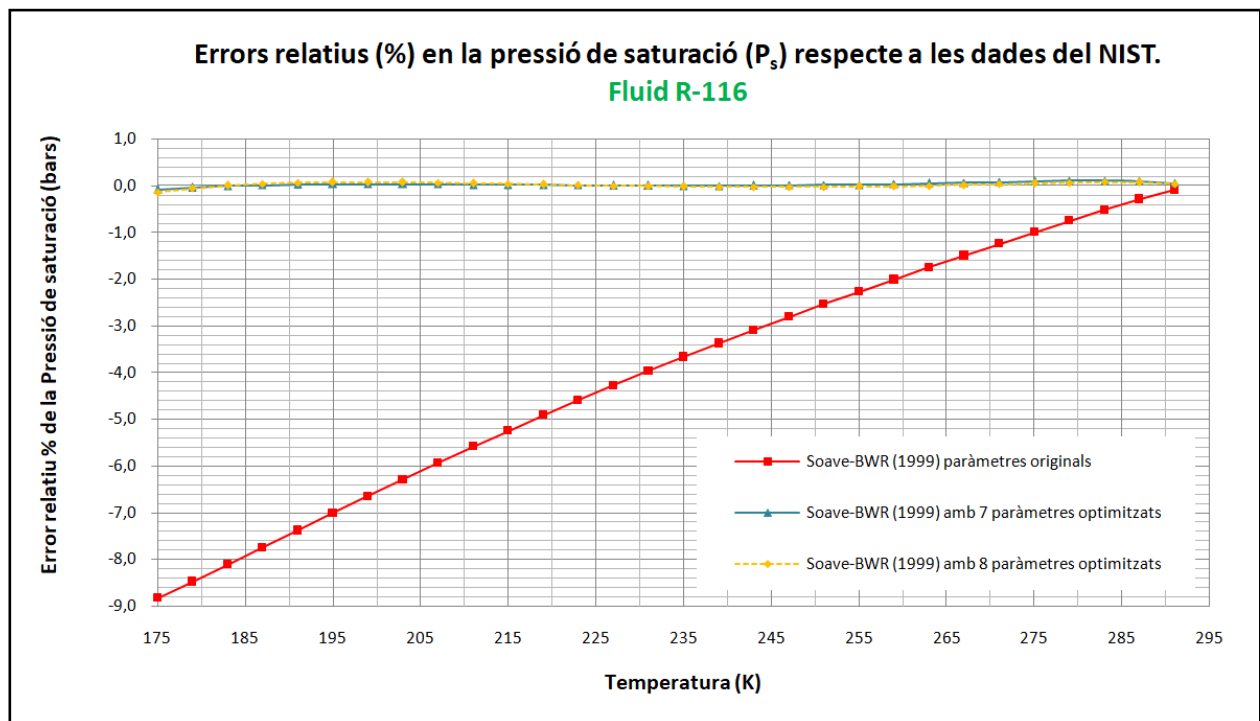
6.4.1. Estudi del fluid R116

En les gràfiques mostrades a continuació s'observa el comportament predictiu de la pressió de saturació de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original i optimitzada sobre una substància com el fluid R-116



Gràfica 6.1.- Gràfica P_s - T . Predicció de la pressió de saturació emprant l'equació Soave-BWR (1999) en la versió original i l'optimització per 7 i 8 paràmetres realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extretes del NIST (fluid R-116).

En la Gràfica 6.1 s'observen els valors obtinguts per la pressió de saturació, aquests són molt semblants en tots els casos estudiats. Els valors obtinguts amb l'equació Soave-BWR (1999) amb els paràmetres originals i amb les optimitzacions dels paràmetres són molt s'apropen molt als valors del NIST.



Gràfica 6.2.- Gràfica d'errors relatius (%) P_s - T . Errors relatius (%) de la predicció de la pressió de saturació de l'equació Soave-BWR (1999) en la seva versió original i optimització per 7 i 8 paràmetres respecte a les dades extretes del NIST (fluid R-116)

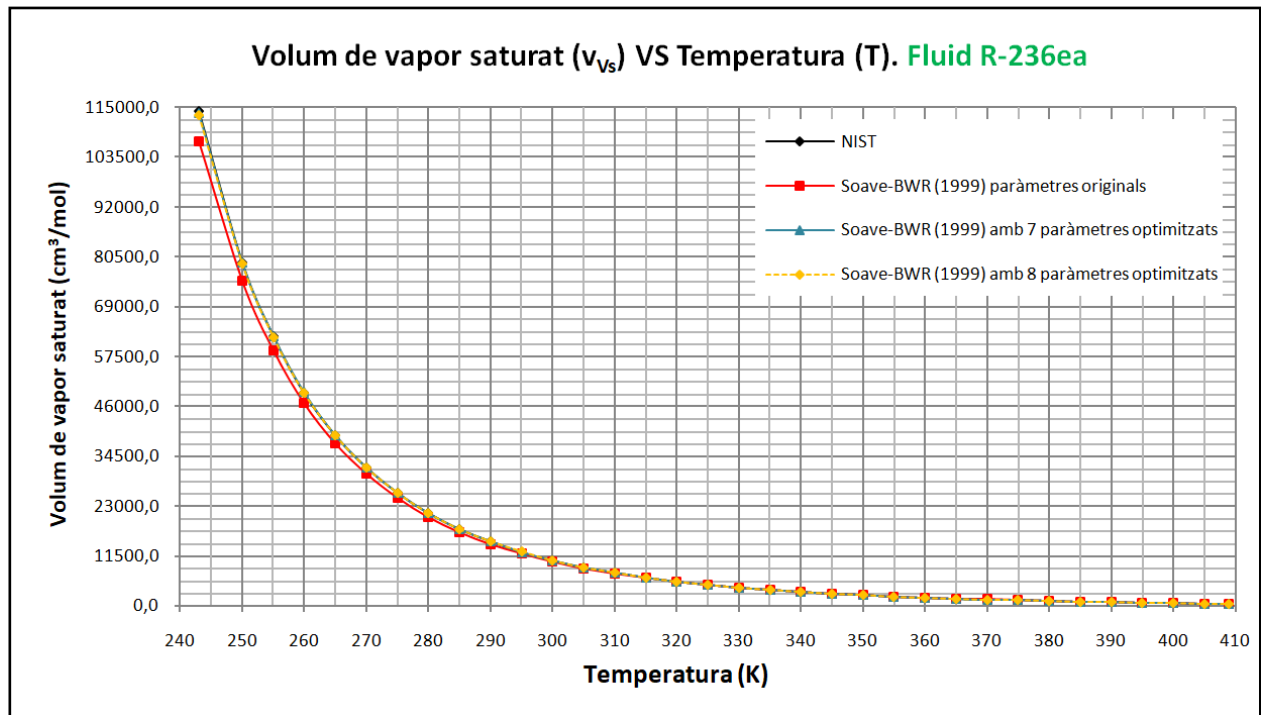
En la Gràfica 6.2 s'exposen els resultats dels errors relatius (%) obtinguts per l'equació Soave-BWR (1999) en la versió original i l'optimització per a 7 i 8 paràmetres. On s'observen com els resultats obtinguts en la versió de l'equació optimitzada tant per 7 i 8 paràmetres són molt baixos i regulars al llarg de totes les temperatures estudiades. El comportament en el cas de l'optimització de 7 paràmetres i 8 paràmetres és gairebé igual. En el cas dels errors obtinguts per l'equació Soave-BWR (1999) en la versió original tenen una tendència a baixar l'error, respecte augmenta la temperatura, quan aquest arriba a una temperatura de 290 K aproximadament s'apropa a un valor semblant a l'obtingut amb l'optimització.

Temperatura (K)	P _s (bars) NIST	Soave-BWR (1999) paràmetres originals		Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats		Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats	
		P _s (bars)	% Error relatiu	P _s (bars)	% Error relatiu	P _s (bars)	% Error relatiu
175	0,2980	0,3243	-8,83	0,2983	-0,09	0,2984	-0,14
179	0,3903	0,4234	-8,47	0,3905	-0,04	0,3905	-0,06
183	0,5042	0,5451	-8,11	0,5042	-0,01	0,5042	0,00
187	0,6429	0,6928	-7,75	0,6429	0,01	0,6427	0,04
191	0,8103	0,8701	-7,38	0,8101	0,02	0,8098	0,06
195	1,0101	1,0809	-7,01	1,0098	0,03	1,0094	0,07
199	1,2463	1,3292	-6,65	1,2459	0,03	1,2454	0,07
203	1,5233	1,6190	-6,29	1,5228	0,03	1,5222	0,07
207	1,8454	1,9549	-5,93	1,8449	0,03	1,8443	0,06
211	2,2173	2,3412	-5,59	2,2168	0,02	2,2162	0,05
215	2,6438	2,7825	-5,25	2,6433	0,02	2,6428	0,04
219	3,1298	3,2836	-4,92	3,1294	0,01	3,1290	0,02
223	3,6803	3,8493	-4,59	3,6801	0,01	3,6799	0,01
227	4,3007	4,4845	-4,28	4,3005	0,00	4,3007	0,00
231	4,9962	5,1945	-3,97	4,9962	0,00	4,9968	-0,01
235	5,7725	5,9842	-3,67	5,7725	0,00	5,7736	-0,02
239	6,6352	6,8591	-3,38	6,6352	0,00	6,6368	-0,03
243	7,5902	7,8247	-3,09	7,5900	0,00	7,5923	-0,03
247	8,6436	8,8866	-2,81	8,6431	0,01	8,6461	-0,03
251	9,8018	10,0506	-2,54	9,8005	0,01	9,8044	-0,03
255	11,0714	11,3229	-2,27	11,0691	0,02	11,0738	-0,02
259	12,4596	12,7099	-2,01	12,4556	0,03	12,4612	-0,01
263	13,9738	14,2185	-1,75	13,9675	0,04	13,9741	0,00
267	15,6223	15,8561	-1,50	15,6131	0,06	15,6204	0,01
271	17,4142	17,6312	-1,25	17,4012	0,07	17,4093	0,03
275	19,3598	19,5531	-1,00	19,3424	0,09	19,3510	0,05
279	21,4712	21,6332	-0,75	21,4491	0,10	21,4580	0,06
283	23,7633	23,8862	-0,52	23,7374	0,11	23,7460	0,07
287	26,2564	26,3326	-0,29	26,2303	0,10	26,2377	0,07
291	28,9825	29,0082	-0,09	28,9675	0,05	28,9718	0,04

Taula 6.2.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres original i l'optimització de 7 i 8 paràmetres del TFG en la predicció de la pressió de saturació pel fluid R-116, respecte a les dades del NIST.

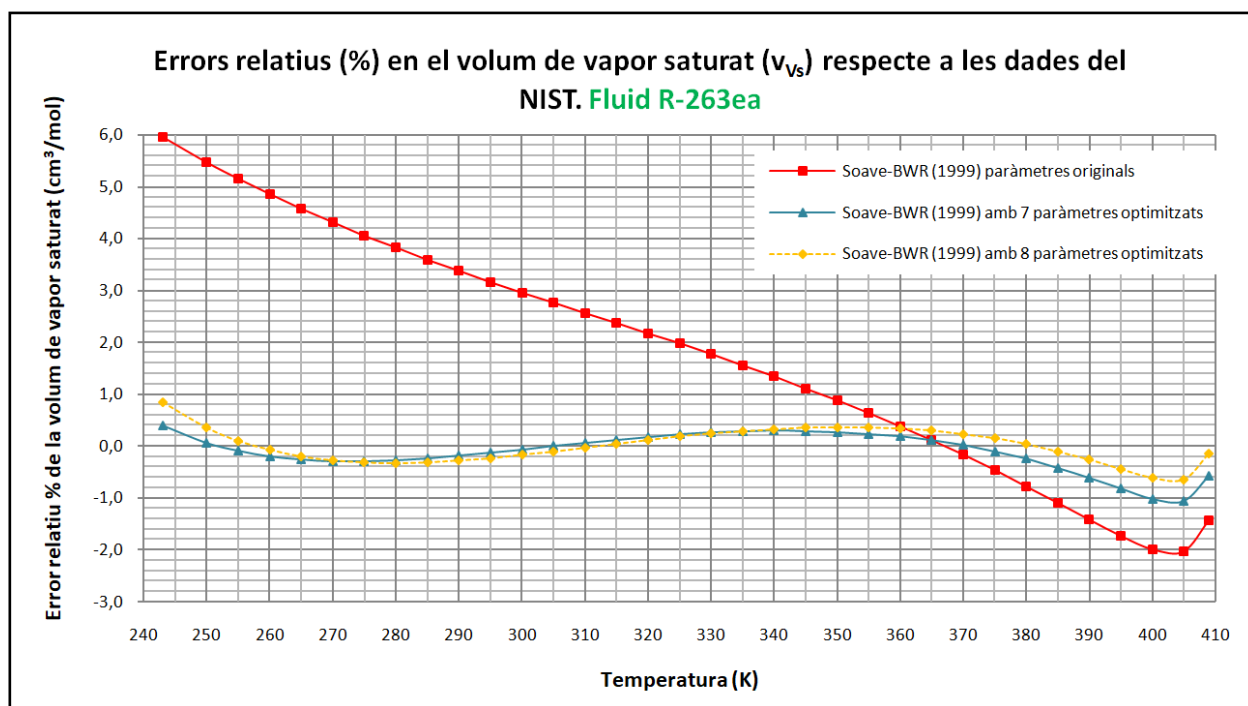
6.4.2. Estudi del fluid R236ea

En les gràfiques mostrades a continuació s'observa el comportament predictiu del volum de vapor i líquid saturat de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original i per l'optimització de 7 i 8 paràmetres sobre una substància com el fluid R-236ea.



Gràfica 6.3.- Gràfica v_v^s -T. Predicció del volum de vapor saturat emprant l'equació Soave-BWR (1999) en la versió original i l'optimització per 7 i 8 paràmetres realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extretes del NIST (fluid R-236ea).

En la Gràfica 6.3 s'observa com a temperatures baixes l'equació original d'estat Soave-BWR (1999) té un comportament de predicció més baix respecte a les optimitzades, així els valors obtinguts queden per sota dels valors extrets del NIST. En canvi, s'observa com en el cas de les dues optimitzacions aquests valors s'apropen més als del NIST.



Gràfica 6.4.- Gràfica d'errors relatius (%) v_v -T. Errors relatius (%) de la predicció del volum de vapor saturat de l'equació Soave-BWR (1999) en la seva versió original i optimització per 7 i 8 paràmetres respecte a les dades extretes del NIST (fluid R-263ea)

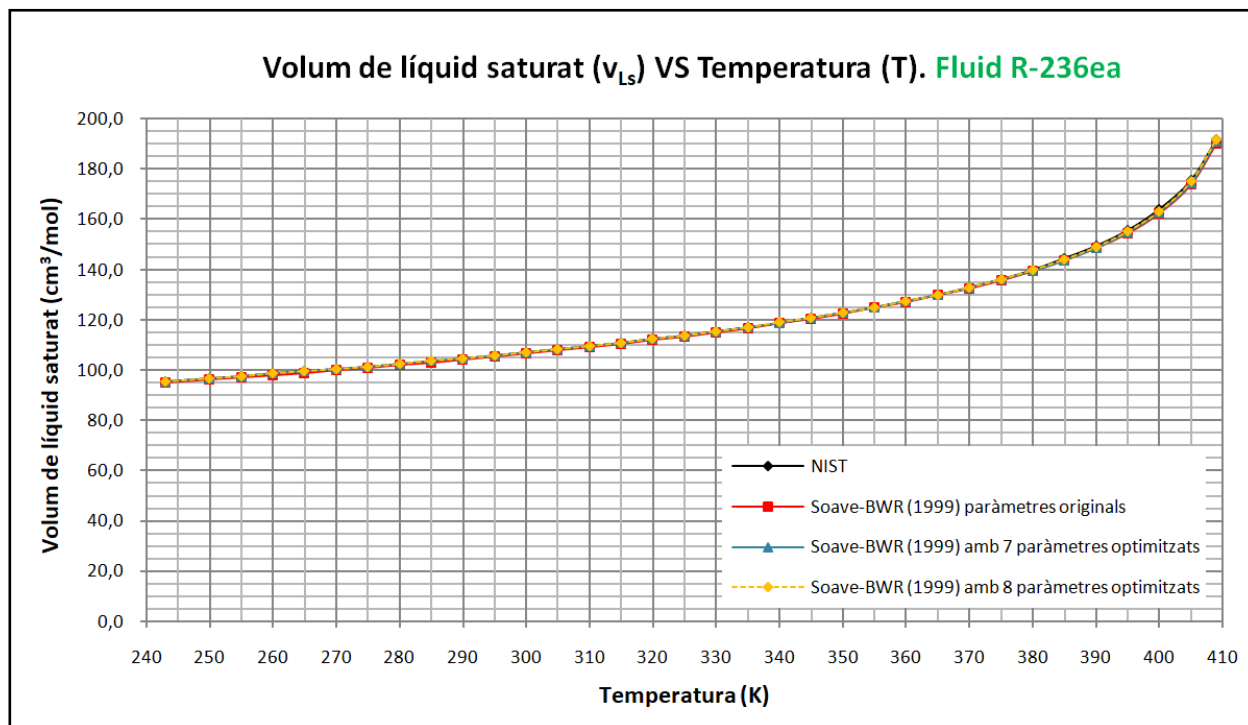
En la Gràfica 6.4 es veu com els errors obtinguts per l'equació Soave-BWR (1999) en la seva versió original oscil·len entre un valor de -2,2% a 6%, mentre que els obtinguts en l'optimització (7 i 8 paràmetres) aquest rang va de -1% a 1% sent aquests últims més regulars i amb menys dispersió respecte a les dades del NIST.

En aquest cas el comportament de predicció per l'equació Soave-BWR (1999) en la versió original millora els resultats dels errors quan augmenta la temperatura. En canvi, en les optimitzacions donen el seu millor resultat respecte a les dades del NIST en zona mitjana de les temperatures estudiades.

Temperatura (K)	v_{Vs} (cm ³ /mol) NIST	Soave-BWR (1999) paràmetres originals		Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats		Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats	
		v_{Vs} (cm ³ /mol)	% Error relatiu	v_{Vs} (cm ³ /mol)	% Error relatiu	v_{Vs} (cm ³ /mol)	% Error relatiu
243	114039,0000	107238,5834	5,96	113598,5891	0,39	113077,5487	0,84
250	79276,8000	74933,7404	5,48	79230,1563	0,06	78997,1546	0,35
255	62073,6000	58871,2091	5,16	62133,5620	-0,10	62009,4615	0,10
260	49165,1000	46775,7782	4,86	49263,4170	-0,20	49203,3340	-0,08
265	39356,3000	37554,5367	4,58	39459,2679	-0,26	39436,1088	-0,20
270	31814,9000	30442,9427	4,31	31906,9930	-0,29	31904,4060	-0,28
275	25952,6000	24898,8443	4,06	26028,0762	-0,29	26036,2379	-0,32
280	21348,6000	20532,8432	3,82	21406,4095	-0,27	21419,4819	-0,33
285	17697,7000	17061,8674	3,59	17739,2438	-0,23	17753,8267	-0,32
290	14776,4000	14277,7887	3,37	14803,8980	-0,19	14818,0809	-0,28
295	12418,8000	12025,9317	3,16	12434,8848	-0,13	12447,6626	-0,23
300	10501,0000	10190,1758	2,96	10508,0116	-0,07	10518,9236	-0,17
305	8929,0100	8682,5053	2,76	8929,2050	0,00	8938,1119	-0,10
310	7631,3100	7435,5986	2,56	7626,5740	0,06	7633,5196	-0,03

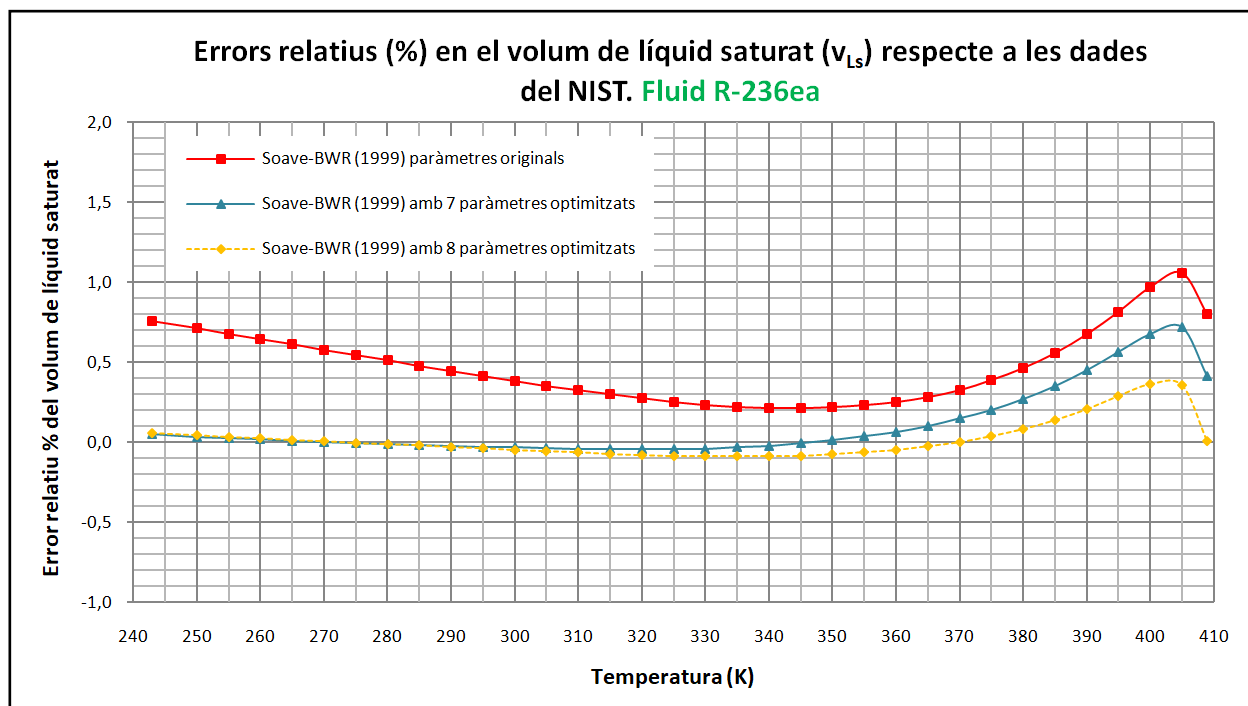
315	6552,7700	6397,5176	2,37	6544,7153	0,12	6549,8422	0,04
320	5650,6400	5527,8629	2,17	5640,5886	0,18	5644,0864	0,12
325	4891,4800	4794,9650	1,97	4880,5010	0,22	4882,5760	0,18
330	4248,9500	4173,8126	1,77	4237,8835	0,26	4238,7406	0,24
335	3702,1700	3644,5116	1,56	3691,6372	0,28	3691,4705	0,29
340	3234,4300	3191,1292	1,34	3224,8932	0,29	3223,8811	0,33
345	2832,3200	2800,8202	1,11	2824,0757	0,29	2822,3792	0,35
350	2484,9300	2463,1602	0,88	2478,1881	0,27	2475,9506	0,36
355	2183,4000	2169,6338	0,63	2178,2651	0,24	2175,6134	0,36
360	1920,4300	1913,2370	0,37	1916,9480	0,18	1913,9938	0,34
365	1689,9800	1688,1656	0,11	1688,1522	0,11	1684,9941	0,30
370	1487,0100	1489,5674	-0,17	1486,8041	0,01	1483,5288	0,23
375	1307,2600	1313,3393	-0,47	1308,6255	-0,10	1305,3101	0,15
380	1147,1100	1155,9545	-0,77	1149,9522	-0,25	1146,6661	0,04
385	1003,3700	1014,2996	-1,09	1007,5653	-0,42	1004,3717	-0,10
390	873,1460	885,4960	-1,41	878,5077	-0,61	875,4664	-0,27
395	753,6070	766,6379	-1,73	759,8232	-0,82	756,9933	-0,45
400	641,5080	654,2575	-1,99	648,0284	-1,02	645,4738	-0,62
405	531,8690	542,6748	-2,03	537,4969	-1,06	535,2988	-0,64
409	437,4200	443,7113	-1,44	439,9032	-0,57	438,0951	-0,15

Taula 6.3.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres original i l'optimització de 7 i 8 paràmetres del TFG en la predicció del volum de vapor saturat pel fluid R-236ea, respecte a les dades del NIST.



Gràfica 6.5.- Gràfica v_L -T. Predicció del volum de líquid saturat emprant l'equació Soave-BWR (1999) en la versió original i l'optimització per 7 i 8 paràmetres realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extretes del NIST (fluid R-236ea).

En la Gràfica 6.5 s'observa com els valors obtinguts pel volum de líquid saturat (a $T > T_c$) per l'equació Soave-BWR (1999) en la seva versió original i l'optimització en els paràmetres (7 i 8 paràmetres) és molt semblant respecte les dades del NIST.



Gràfica 6.6.- Gràfica d'errors relatius (%) v_L^s -T. Errors relatius (%) de la predicció del volum de líquid saturat de l'equació Soave-BWR (1999) en la seva versió original i optimització per 7 i 8 paràmetres respecte a les dades extretes del NIST (fluid R-236ea)

En la Gràfica 6.6 s'observa:

- Que els errors obtinguts en el cas de l'optimització són més baixos que en la versió original.
- En el cas de l'equació Soave-BWR(1999) amb paràmetres originals dona els pitjors resultats en temperatures baixes i altes. En canvi, en l'optimització dels paràmetres aquest fet es produeix a temperatures properes a la crítica.
- En la zona de temperatures properes a la crítica en les tres funcions es mostra el mateix comportament de l'augment de l'error respecte a les dades del NIST, però en l'últim punt de la temperatura $T=409$ K (el més pròxim la temperatura crítica) es produeix una baixada en l'error respecte als punts anteriors.

Temperatura (K)	v_{Ls} (cm ³ /mol) NIST	Soave-BWR (1999) paràmetres originals		Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats		Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats	
		v_{Ls} (cm ³ /mol)	% Error relatiu	v_{Ls} (cm ³ /mol)	% Error relatiu	v_{Ls} (cm ³ /mol)	% Error relatiu
243	95,7223	94,9968	0,76	95,6747	0,05	95,6663	0,06
250	96,9016	96,2124	0,71	96,8669	0,04	96,8586	0,04
255	97,7728	97,1101	0,68	97,7468	0,03	97,7389	0,03
260	98,6700	98,0343	0,64	98,6521	0,02	98,6450	0,03
265	99,5949	98,9865	0,61	99,5848	0,01	99,5788	0,02
270	100,5500	99,9688	0,58	100,5468	0,00	100,5423	0,01

275	101,5360	100,9832	0,54	101,5403	0,00	101,5376	0,00
280	102,5570	102,0320	0,51	102,5676	-0,01	102,5672	-0,01
285	103,6140	103,1178	0,48	103,6314	-0,02	103,6337	-0,02
290	104,7110	104,2433	0,45	104,7346	-0,02	104,7401	-0,03
295	105,8510	105,4119	0,41	105,8805	-0,03	105,8898	-0,04
300	107,0380	106,6269	0,38	107,0729	-0,03	107,0864	-0,05
305	108,2750	107,8925	0,35	108,3157	-0,04	108,3341	-0,05
310	109,5690	109,2132	0,32	109,6138	-0,04	109,6378	-0,06
315	110,9250	110,5942	0,30	110,9726	-0,04	111,0030	-0,07
320	112,3490	112,0415	0,27	112,3982	-0,04	112,4358	-0,08
325	113,8490	113,5622	0,25	113,8980	-0,04	113,9437	-0,08
330	115,4350	115,1644	0,23	115,4802	-0,04	115,5352	-0,09
335	117,1170	116,8579	0,22	117,1550	-0,03	117,2205	-0,09
340	118,9080	118,6541	0,21	118,9342	-0,02	119,0115	-0,09
345	120,8230	120,5671	0,21	120,8321	-0,01	120,9229	-0,08
350	122,8810	122,6140	0,22	122,8663	0,01	122,9724	-0,07
355	125,1040	124,8160	0,23	125,0586	0,04	125,1822	-0,06
360	127,5210	127,2001	0,25	127,4366	0,07	127,5802	-0,05
365	130,1710	129,8010	0,28	130,0357	0,10	130,2023	-0,02
370	133,1010	132,6647	0,33	132,9030	0,15	133,0963	0,00
375	136,3800	135,8540	0,39	136,1024	0,20	136,3269	0,04
380	140,1040	139,4580	0,46	139,7246	0,27	139,9859	0,08
385	144,4130	143,6091	0,56	143,9040	0,35	144,2094	0,14
390	149,5280	148,5173	0,68	148,8537	0,45	149,2129	0,21
395	155,8190	154,5471	0,82	154,9425	0,56	155,3690	0,29
400	164,0090	162,4237	0,97	162,9023	0,67	163,4169	0,36
405	175,8340	173,9731	1,06	174,5716	0,72	175,2092	0,36
409	191,8780	190,3452	0,80	191,0805	0,42	191,8635	0,01

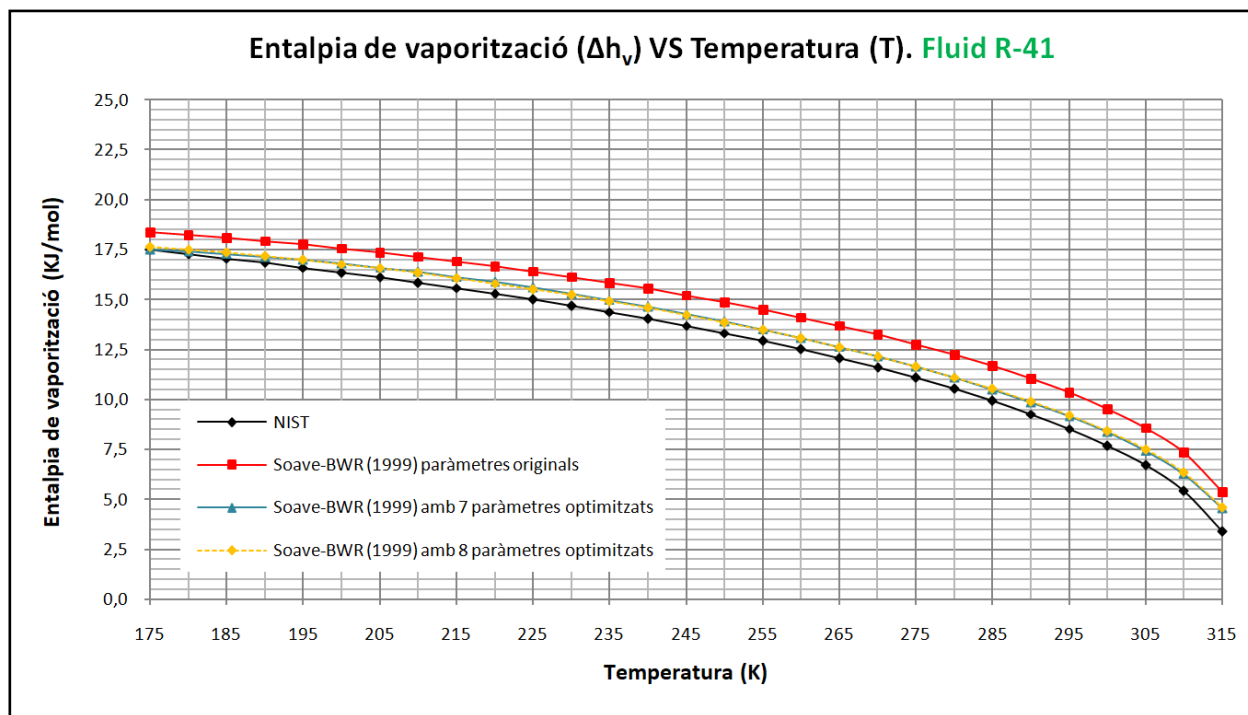
Taula 6.4.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres original i l'optimització de 7 i 8 paràmetres del TFG en la predicció del volum de líquid saturat pel fluid R-236ea, respecte a les dades del NIST.

6.5. Estudi de l'entalpia (Δh_v) i entropia de vaporització (Δs_v)

En aquest apartat s'exposen els resultats de predicció de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) a l'hora de calcular de l'entalpia i l'entropia de vaporització (Δh_v i Δs_v respectivament) en diversos refrigerants estudiats. Concretament es mostren els resultats dels refrigerants R-41 i R-1150.

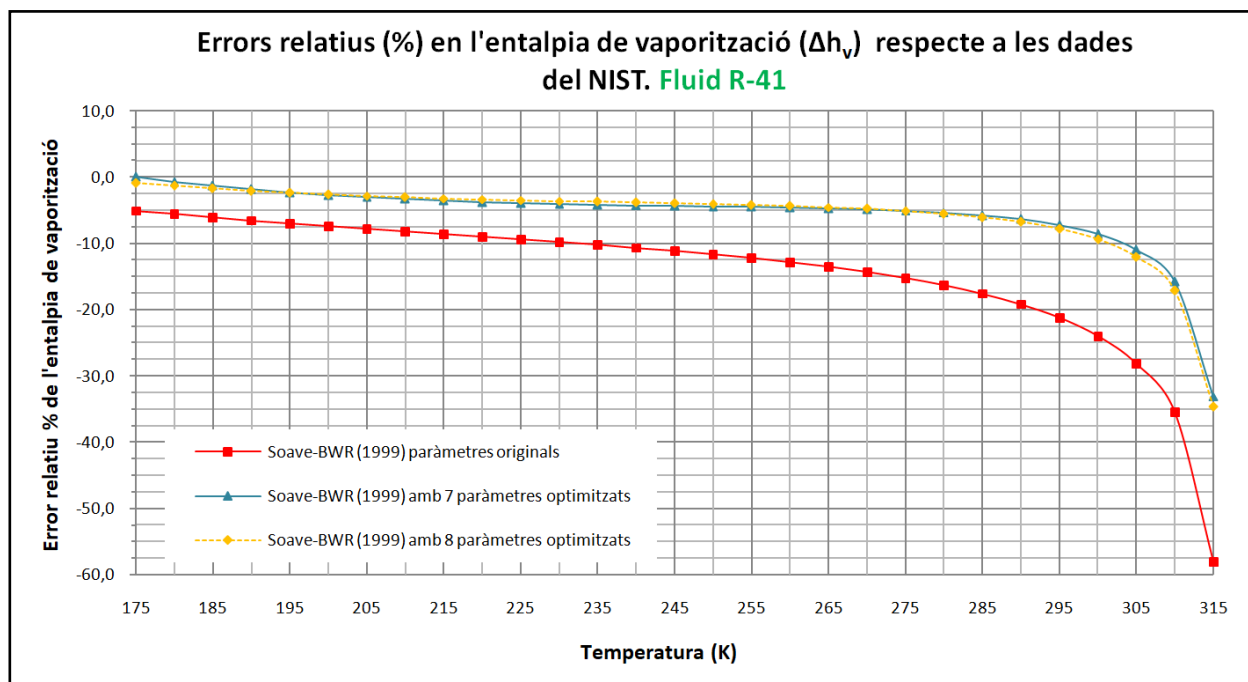
6.5.1. Estudi del fluid R41

En les gràfiques mostrades a continuació s'observa el comportament predictiu de l'entalpia de vaporització de l'equació d'estat Soave-BWR en la seva versió original i en l'optimització de 7 i 8 paràmetres sobre una substància com el fluid R-41.



Gràfica 6.7.- Gràfica Δh_v -T. Predicció de l'entalpia de vaporització emprant l'equació Soave-BWR (1999) en la versió original i optimitzada per 7 i 8 paràmetres realitzada en el TFG en comparació de les dades experimentals extretes del NIST (fluid R-41).

En els valors obtinguts per l'entalpia de vaporització exposats en la Gràfica 6.7 s'observen com els obtinguts per l'equació Soave-BWR(1999) amb paràmetres originals estan per sobre en tot el rang de temperatures respecte a les dades del NIST. Per l'optimització de 7 i 8 paràmetres els valors obtinguts també estan per sobre les del NIST, encara que més properes a les dades del NIST que els obtinguts per la versió original. En aquest cas a temperatures properes a la temperatura crítica l'optimització per 8 paràmetres els valors obtinguts són lleugerament superior respecte l'optimització de 7 paràmetres.



Gràfica 6.8.- Gràfica d'errors relatius (%) Δh_v -T. Errors relatius (%) de la predicció de l'entalpia de vaporització de l'equació Soave-BWR (1999) en la seva versió original i optimització per 7 i 8 paràmetres respecte a les dades extretes del NIST (fluid R-41)

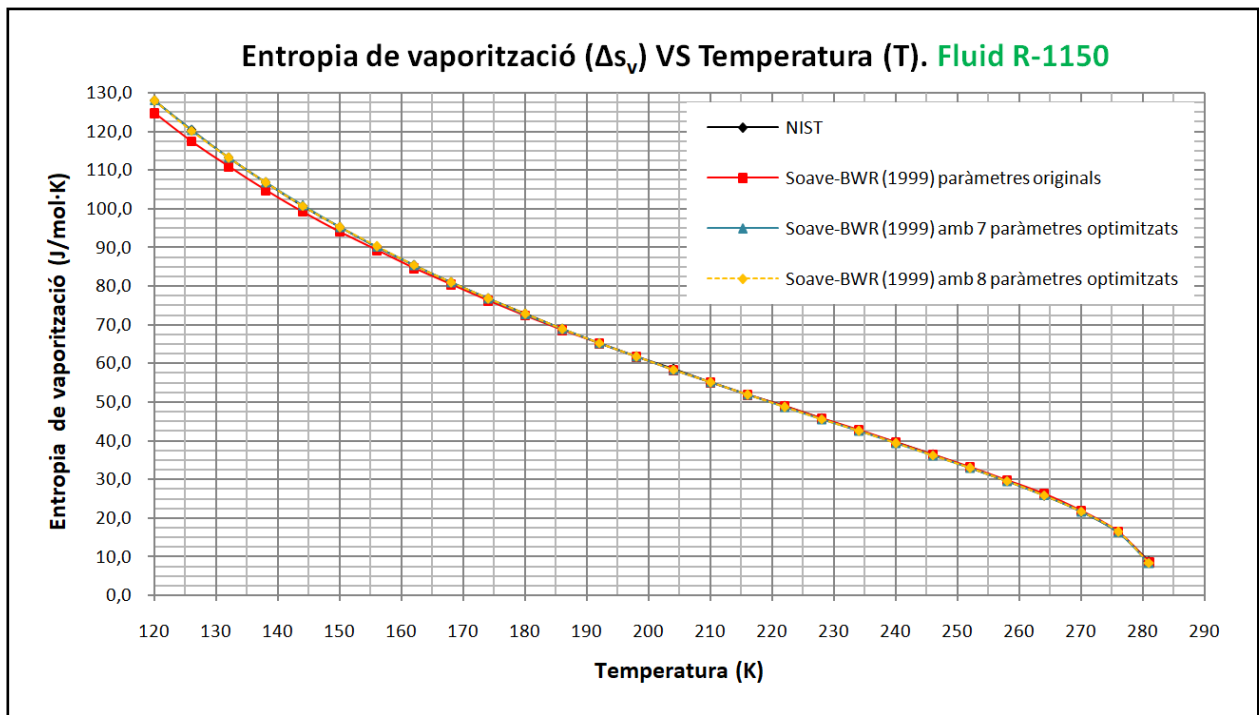
En la Gràfica 6.8 es mostren els errors relatius (%) respecte a les dades del NIST de l'entalpia de vaporització en l'equació Soave-BWR (1999) en la seva versió original i l'optimització per 7 i 8 paràmetres s'observen com els obtinguts amb l'optimització de 7 i 8 paràmetres són menors als obtinguts per la versió original. En els tres casos en augmentar la temperatura augmenta l'error sobretot en les temperatures més properes a la crítica.

Temperatura (K)	Δh_s (kJ/mol) NIST	Soave-BWR (1999) paràmetres originals		Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats		Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats	
		Δh_s (kJ/mol)	% Error relatiu	Δh_s (kJ/mol)	% Error relatiu	Δh_s (kJ/mol)	% Error relatiu
175	17,4916	18,3765	-5,06	17,4887	0,02	17,6422	-0,86
180	17,2765	18,2395	-5,57	17,3968	-0,70	17,5017	-1,30
185	17,0558	18,0892	-6,06	17,2801	-1,32	17,3444	-1,69
190	16,8289	17,9259	-6,52	17,1402	-1,85	17,1709	-2,03
195	16,5950	17,7496	-6,96	16,9784	-2,31	16,9818	-2,33
200	16,3535	17,5604	-7,38	16,7958	-2,70	16,7772	-2,59
205	16,1036	17,3579	-7,79	16,5931	-3,04	16,5575	-2,82
210	15,8444	17,1421	-8,19	16,3710	-3,32	16,3225	-3,02
215	15,5750	16,9125	-8,59	16,1298	-3,56	16,0723	-3,19
220	15,2947	16,6687	-8,98	15,8699	-3,76	15,8065	-3,35
225	15,0024	16,4102	-9,38	15,5911	-3,92	15,5248	-3,48
230	14,6969	16,1363	-9,79	15,2935	-4,06	15,2268	-3,61
235	14,3771	15,8460	-10,22	14,9767	-4,17	14,9119	-3,72
240	14,0415	15,5385	-10,66	14,6402	-4,26	14,5794	-3,83
245	13,6885	15,2126	-11,13	14,2833	-4,35	14,2281	-3,94
250	13,3164	14,8668	-11,64	13,9051	-4,42	13,8572	-4,06
255	12,9229	14,4994	-12,20	13,5044	-4,50	13,4650	-4,19
260	12,5057	14,1082	-12,81	13,0796	-4,59	13,0499	-4,35
265	12,0618	13,6906	-13,50	12,6288	-4,70	12,6096	-4,54
270	11,5874	13,2433	-14,29	12,1493	-4,85	12,1414	-4,78
275	11,0779	12,7619	-15,20	11,6377	-5,05	11,6417	-5,09
280	10,5274	12,2408	-16,28	11,0896	-5,34	11,1057	-5,49
285	9,9279	11,6720	-17,57	10,4986	-5,75	10,5270	-6,03
290	9,2679	11,0445	-19,17	9,8559	-6,34	9,8960	-6,78
295	8,5307	10,3414	-21,23	9,1477	-7,23	9,1989	-7,83
300	7,6884	9,5350	-24,02	8,3516	-8,63	8,4124	-9,42
305	6,6902	8,5741	-28,16	7,4260	-11,00	7,4935	-12,01
310	5,4179	7,3409	-35,49	6,2750	-15,82	6,3438	-17,09
315	3,4076	5,3870	-58,09	4,5358	-33,11	4,5888	-34,66

Taula 6.5.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres original i l'optimització de 7 i 8 paràmetres del TFG en la predicció de l'entalpia de vaporització pel fluid R-41, respecte a les dades del NIST.

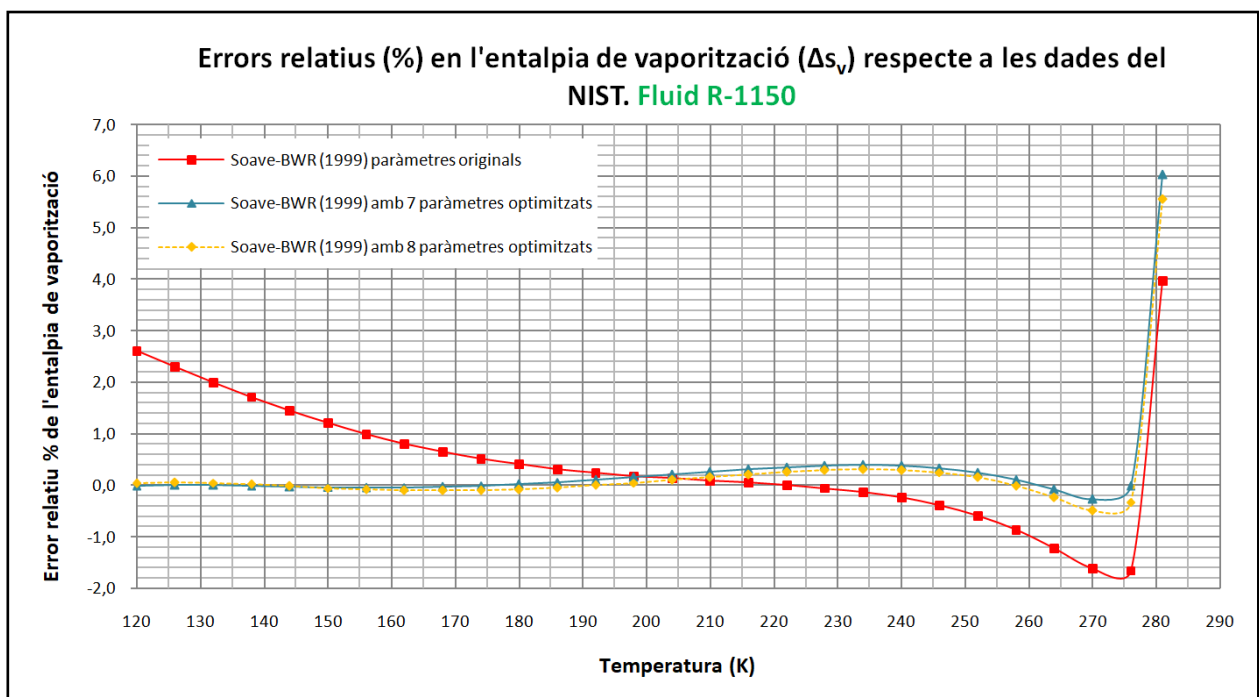
6.5.2. Estudi del fluid R1150

En les gràfiques mostrades a continuació s'observa el comportament predictiu de l'entropia de vaporització de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original i per l'optimització de 7 i 8 paràmetres sobre una substància com el fluid R-1150.



Gràfica 6.9.- Gràfica Δs_v -T. Predicció de l'entropia de vaporització emprant l'equació Peng-Robinson (1976) en la versió original i l'optimització realitzada en aquest TFG en comparació de les dades experimentals extretes del NIST (fluid R-1234yf).

En la Gràfica 6.9 s'observa com els valors de l'entropia de vaporització en els tres casos són molt semblants als extrets de les dades experimentals del NIST. Encara que els obtinguts per l'equació Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals a temperatures baixes donen lleugerament un resultat inferior als valors del NIST és accentuat que en el cas dels obtinguts amb les optimitzacions.



Gràfica 6.10.- Gràfica d'errors relatius (%) Δs_v -T. Errors relatius (%) de la predicció de l'entropia de vaporització de l'equació Soave-BWR (1999) en la seva versió original i optimització per 7 i 8 paràmetres respecte les dades extretes del NIST (fluid R-1150)

En la Gràfica 6.8 s'observa com els errors relatius respecte a les dades del NIST són menors en el cas de l'optimització de 7 i 8 paràmetres de l'equació. En canvi, els obtinguts per la versió original tenen una irregularitat al llarg de les temperatures i són més elevats respecte l'optimització. En tots els casos a temperatures properes a la temperatura crítica l'error augmenta significativament.

Temperatura (K)	Δv_s (J/mol·K) NIST	Soave-BWR (1999) paràmetres originals		Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats		Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats	
		Δv_s (J/mol·K)	% Error relatiu	Δv_s (J/mol·K)	% Error relatiu	Δv_s (J/mol·K)	% Error relatiu
120	127,9860	124,6408	2,61	128,0082	-0,02	127,9293	0,04
126	120,2080	117,4410	2,30	120,2087	0,00	120,1353	0,06
132	113,1350	110,8715	2,00	113,1357	0,00	113,0805	0,05
138	106,6650	104,8359	1,71	106,6770	-0,01	106,6455	0,02
144	100,7160	99,2561	1,45	100,7415	-0,03	100,7348	-0,02
150	95,2193	94,0681	1,21	95,2546	-0,04	95,2707	-0,05
156	90,1170	89,2184	1,00	90,1538	-0,04	90,1896	-0,08
162	85,3549	84,6623	0,81	85,3871	-0,04	85,4384	-0,10
168	80,8890	80,3617	0,65	80,9100	-0,03	80,9725	-0,10
174	76,6811	76,2839	0,52	76,6844	0,00	76,7542	-0,10
180	72,6965	72,4005	0,41	72,6775	0,03	72,7508	-0,07
186	68,9042	68,6865	0,32	68,8604	0,06	68,9341	-0,04
192	65,2785	65,1196	0,24	65,2075	0,11	65,2791	0,00
198	61,7930	61,6796	0,18	61,6957	0,16	61,7633	0,05
204	58,4270	58,3475	0,14	58,3039	0,21	58,3660	0,10
210	55,1560	55,1054	0,09	55,0120	0,26	55,0680	0,16
216	51,9620	51,9355	0,05	51,8005	0,31	51,8502	0,22
222	48,8210	48,8198	0,00	48,6499	0,35	48,6935	0,26
228	45,7140	45,7386	-0,05	45,5395	0,38	45,5778	0,30
234	42,6140	42,6701	-0,13	42,4463	0,39	42,4804	0,31
240	39,4930	39,5876	-0,24	39,3430	0,38	39,3745	0,30
246	36,3170	36,4575	-0,39	36,1956	0,33	36,2260	0,25
252	33,0390	33,2329	-0,59	32,9569	0,25	32,9884	0,15
258	29,5890	29,8429	-0,86	29,5564	0,11	29,5910	-0,01
264	25,8530	26,1672	-1,22	25,8750	-0,09	25,9147	-0,24
270	21,6140	21,9629	-1,61	21,6731	-0,27	21,7193	-0,49
276	16,2960	16,5658	-1,66	16,2971	-0,01	16,3491	-0,33
281	8,9180	8,5645	3,96	8,3797	6,04	8,4227	5,55

Taula 6.6.- Errors relatius (%) de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals i l'optimització de 7 i 8 paràmetres del TFG en la predicció l'entropia de vaporització pel fluid R-1150, respecte a les dades del NIST.

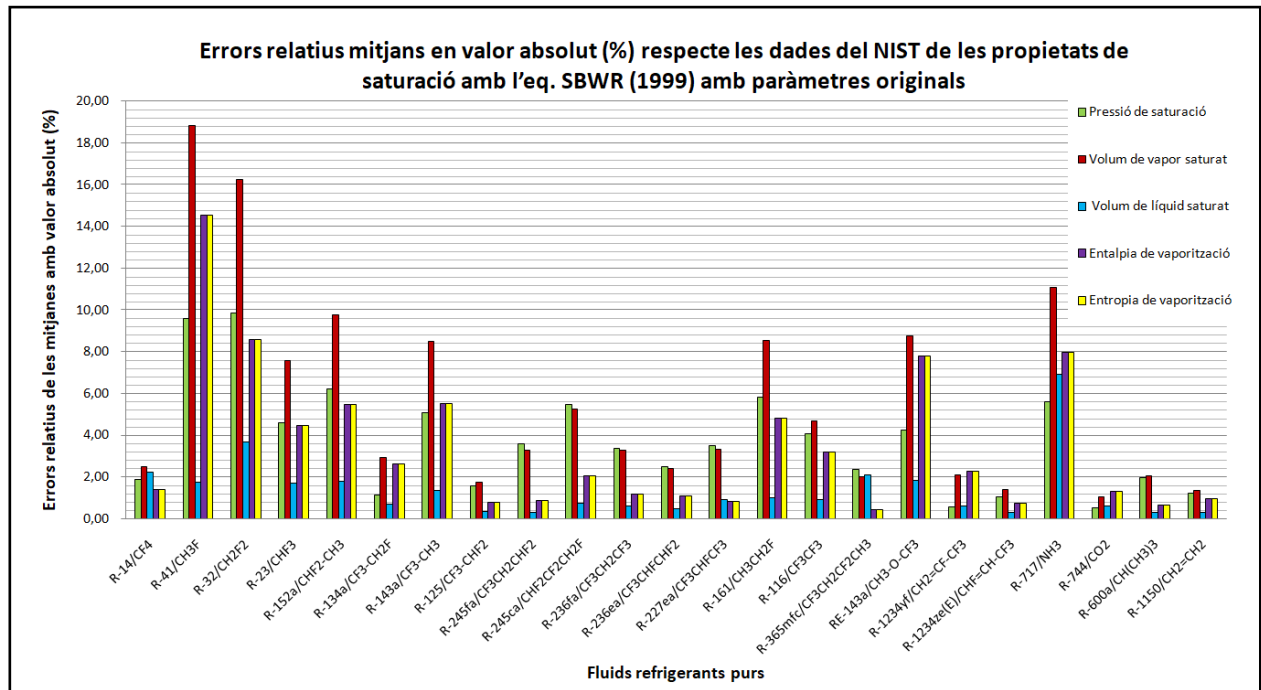
6.6. Taules dels resultats de les propietats termodinàmiques dels fluids estudiats i els valors dels paràmetres de l'equació.

En aquest apartat s'exposen els resultats obtinguts pels 23 fluids estudiats en la predicció de les cinc propietats termodinàmiques estudiades (pressió de saturació, volum de vapor saturat, volum de líquid saturat, entalpia de vaporització i entropia de vaporització) obtinguts a partir de l'utilització del full de càlcul MS-Excel amb l'equació d'estat Soave-BWR (1999) [6] amb els paràmetres originals, 7 paràmetres (b_1 , b_2 , d_1 , d_2 , e_1 , e_2 i e_3) optimitzats i 8 paràmetres (b_1 , b_2 , d_1 , d_2 , e_1 , e_2 , e_3 i f) optimitzats en el TFG.

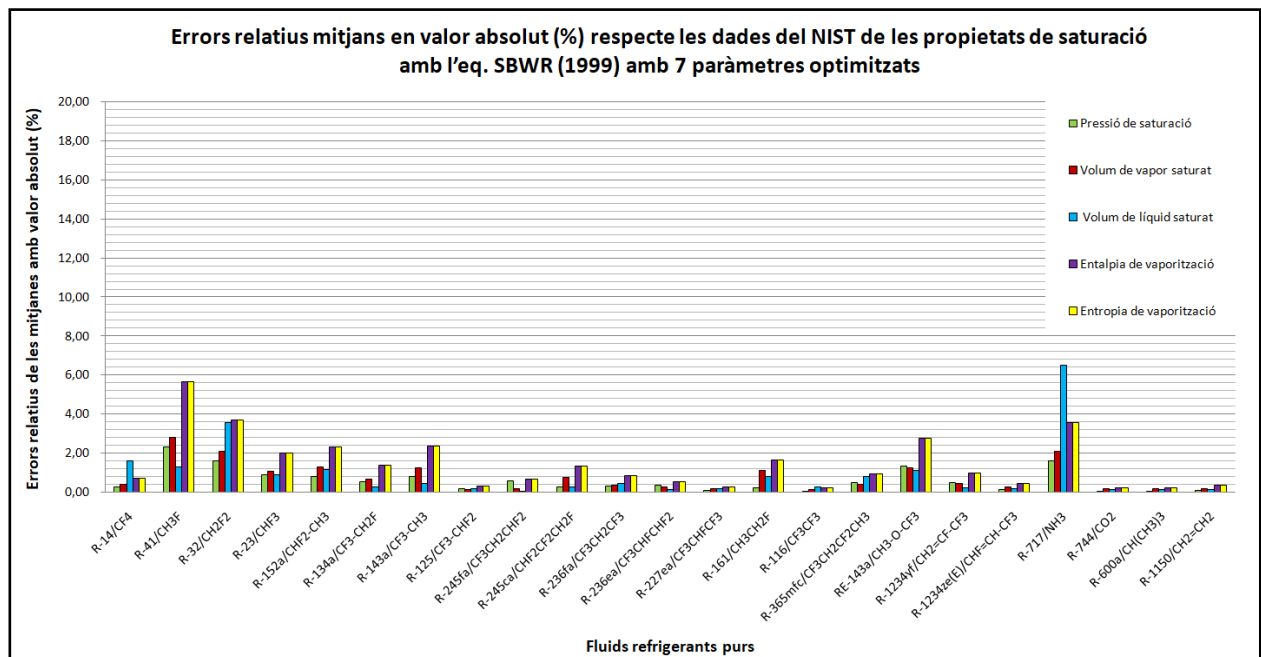
A continuació, es fa un comentari general dels resultats obtinguts en l'equació d'estat Soave-BWR (1999) tant pels paràmetres originals, 7 paràmetres (b_1 , b_2 , d_1 , d_2 , e_1 , e_2 i e_3) optimitzats i 8 paràmetres (b_1 , b_2 , d_1 , d_2 , e_1 , e_2 , e_3 i f) optimitzats. Així com la comparació dels mateixos. En la Gràfica 6.11. es mostra un diagrama de barres amb els valors dels errors relatius mitjans en valor absolut (%) respecte a les dades del NIST de les propietats de saturació calculats amb el full de càlcul MS-Excel per l'equació Soave-BWR (1999) amb els paràmetres originals pels 23 refrigerants purs escollits. En la Gràfica 6.12. es pot observar un diagrama de barres amb els valors dels errors relatius mitjans en valor absolut (%) respecte a les dades del NIST de les propietats de saturació calculats amb el full de càlcul MS-Excel per Soave-BWR (1999) amb els 7 paràmetres (b_1 , b_2 , d_1 , d_2 , e_1 , e_2 i e_3) optimitzats pels 23 refrigerants purs escollits. En la Gràfica 6.13. es pot observar un diagrama de barres amb els valors dels errors relatius mitjans en valor absolut (%) respecte a les dades del NIST de les propietats de saturació calculats amb el full de càlcul MS-Excel per Soave-BWR (1999) amb els 8 paràmetres (b_1 , b_2 , d_1 , d_2 , e_1 , e_2 , e_3 i f) optimitzats pels 23 refrigerants purs escollits.

En la Taula 6.7. es mostren els valors numèrics dels valors en mitjanes absolutes (%) respecte a les dades del NIST de les propietats de saturació estudiades pels 23 refrigerants purs (Taula 6.7.) obtinguts amb l'equació d'estat Soave-BWR (1999) tant per la seva versió original com per les dues optimitzacions (una de 7 paràmetres i l'altre de 8). Finalment, es mostren els valors obtinguts dels paràmetres obtinguts en els tres casos (Taula 6.8. , 6.9. i 6.10.) tant pels paràmetres originals i els optimitzats en aquest TFG.

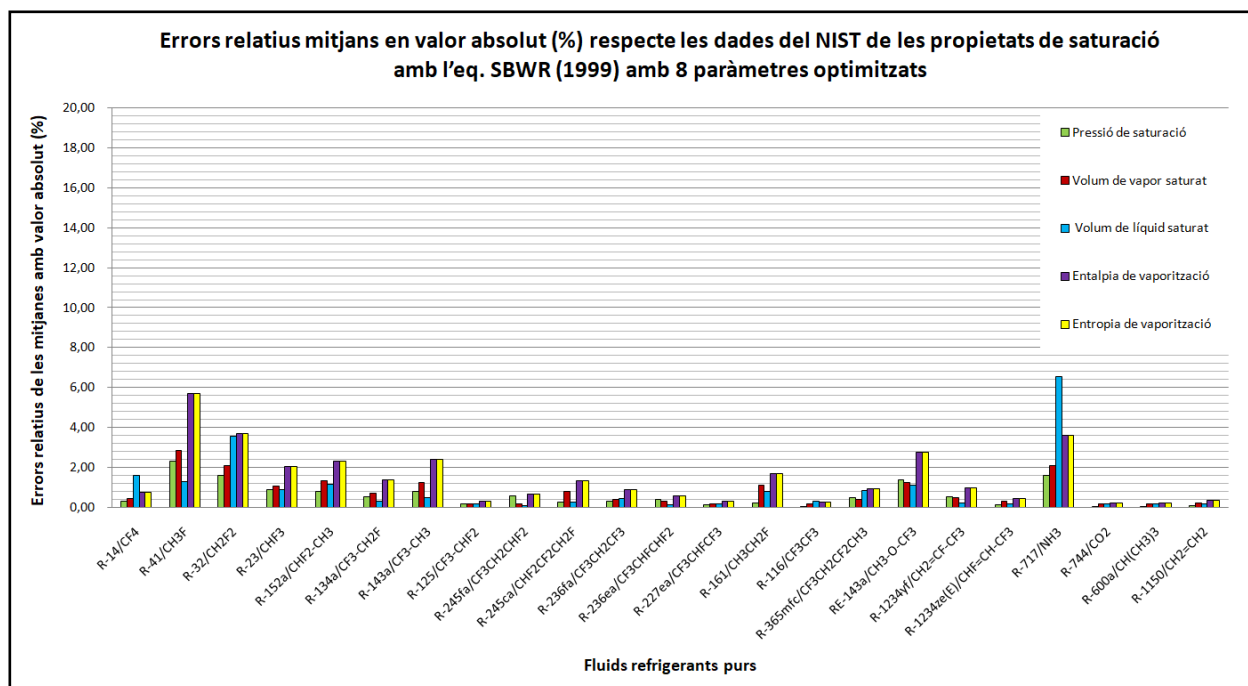
En els diagrames exposats s'observa quins són els refrigerants que han donat menor error en la predicció de les propietats de saturació calculades, així com quines són les propietats termodinàmiques amb major o menor precisió de predicció respecte a les dades del NIST.



Gràfica 6.11.- Errors relatiu mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Soave-BWR (1999) en predir les propietats de saturació pels 23 refrigerants purs escollits amb els paràmetres originals respecte a les dades experimentals del NIST.



Gràfica 6.12.- Errors relatiu mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les propietats de saturació pels 23 refrigerants purs escollits amb 7 paràmetres optimitzats (b_1 , b_2 , d_1 , d_2 , e_1 , e_2 i e_3) respecte a les dades experimentals del NIST.



Gràfica 6.13.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les propietats de saturació pels 23 refrigerants purs escollits amb 8 paràmetres optimitzats (b_1 , b_2 , d_1 , d_2 , e_1 , e_2 , e_3 i f) respecte a les dades experimentals del NIST.

En la Taula 6.7. s'exposen els resultats dels errors relatius mitjans en valor absolut per cadascun dels 23 refrigerants obtinguts amb els paràmetres originals i amb l'optimització per a 7 i 8 paràmetres respecte a les dades experimentals del NIST. Observant les mitjanes globals en els tres casos els errors relatius en les propietats termodinàmiques són menors en els casos de l'optimització dels paràmetres (tant pels 7 paràmetres com 8 paràmetres). La diferencia en els valors resultants no mostren cap diferencia significativa entre l'optimització de 7 paràmetres i la de 8 paràmetres. Amb l'optimització les mitjanes globals obtingudes per tres de les propietats (pressió de saturació, volum de vapor saturat i volum de líquid saturat) en el cas de les optimitzacions són menors a l'1%, en els casos de l'entalpia i l'entropia de vaporització aquest és de l'1,5%. El millor resultat s'obté en la pressió de saturació.

Nº	Substància	Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals					Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats					Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats				
		Errors relatius mitjans en valor absolut (%)					Errors relatius mitjans en valor absolut (%)					Errors relatius mitjans en valor absolut (%)				
		P _s	v _{li}	v _{li}	Δh _v	Δs _v	P _s	v _{li}	v _{li}	Δh _v	Δs _v	P _s	v _{li}	v _{li}	Δh _v	Δs _v
1	R-14/CF4	1.87	2.47	2.23	1.39	1.39	0.29	0.41	1.60	0.72	0.72	0.33	0.38	1.24	0.74	0.74
2	R-41/CH3F	9.58	18.83	1.75	14.55	14.55	2.31	2.82	1.29	5.68	5.68	2.09	3.05	1.68	5.80	5.80
3	R-32/CH2F2	9.86	16.26	3.68	8.57	8.57	1.61	2.09	3.56	3.69	3.69	1.85	2.13	3.13	3.73	3.73
4	R-23/CHF3	4.57	7.55	1.70	4.48	4.48	0.88	1.06	0.88	2.02	2.02	0.80	1.08	0.33	2.11	2.11
5	R-152a/CHF2-CH3	6.23	9.74	1.78	5.45	5.45	0.79	1.30	1.15	2.31	2.31	0.89	1.31	0.69	2.39	2.39
6	R-134a/CF3-CH2F	1.13	2.92	0.68	2.64	2.64	0.52	0.69	0.27	1.39	1.39	0.77	0.84	0.34	1.55	1.55
7	R-143a/CF3-CH3	5.08	8.49	1.36	5.52	5.52	0.80	1.24	0.47	2.39	2.39	0.78	1.25	0.44	2.42	2.42
8	R-125/CF3-CHF2	1.57	1.72	0.33	0.77	0.77	0.16	0.14	0.18	0.31	0.31	0.11	0.16	0.09	0.23	0.23
9	R-245fa/CF3CH2CHF2	3.56	3.29	0.29	0.87	0.87	0.57	0.17	0.07	0.66	0.66	0.44	0.34	0.18	0.71	0.71
10	R-245ca/CHF2CF2CH2F	5.48	5.27	0.72	2.03	2.03	0.27	0.77	0.27	1.34	1.34	0.19	0.51	0.29	0.94	0.94
11	R-236fa/CF3CH2CF3	3.36	3.28	0.60	1.16	1.16	0.30	0.38	0.43	0.86	0.86	0.29	0.36	0.38	0.81	0.81
12	R-236ea/CF3CHFCHF2	2.48	2.41	0.48	1.09	1.09	0.38	0.29	0.13	0.55	0.55	0.38	0.27	0.08	0.44	0.44
13	R-227ea/CF3CHFCF3	3.48	3.33	0.93	0.82	0.82	0.11	0.17	0.17	0.28	0.28	0.22	0.32	0.17	0.39	0.39
14	R-161/CH3CH2F	5.83	8.52	0.98	4.81	4.81	0.22	1.12	0.80	1.66	1.66	0.60	1.08	1.05	1.59	1.59
15	R-116/CF3CF3	4.06	4.66	0.89	3.17	3.17	0.04	0.16	0.29	0.24	0.24	0.04	0.17	0.12	0.22	0.22
16	R-365mfc/CF3CH2CF2CH3	2.34	2.00	2.11	0.42	0.42	0.48	0.39	0.81	0.93	0.93	0.47	0.38	0.61	0.87	0.87
17	RE-143a/CH3-O-CF3	4.23	8.76	1.83	7.78	7.78	1.36	1.23	1.11	2.76	2.76	1.42	1.22	1.34	2.74	2.74
18	R-1234yf/CH2=CF-CF3	0.54	2.11	0.62	2.28	2.27	0.51	0.47	0.21	0.97	0.97	0.52	0.46	0.17	0.92	0.92
19	R-1234ze(E)/CHF=CH-CF3	1.06	1.39	0.29	0.74	0.74	0.12	0.27	0.17	0.45	0.45	0.13	0.26	0.12	0.41	0.41
20	R-717/NH3	5.58	11.07	6.92	7.97	7.97	1.60	2.08	6.53	3.58	3.58	1.19	2.65	3.96	4.22	4.22
21	R-744/CO2	0.50	1.03	0.62	1.28	1.28	0.03	0.17	0.15	0.21	0.21	0.03	0.17	0.11	0.20	0.20
22	R-600a/CH(CH3)3	1.96	2.03	0.30	0.64	0.64	0.05	0.16	0.16	0.21	0.21	0.05	0.17	0.10	0.21	0.21
23	R-1150/CH2-CH2	1.20	1.33	0.29	0.94	0.94	0.08	0.19	0.14	0.35	0.35	0.09	0.22	0.18	0.34	0.34
Mitjana Global		3.72	5.59	1.36	3.45	3.45	0.59	0.77	0.91	1.46	1.46	0.59	0.82	0.73	1.48	1.48

Taula 6.7.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les propietats de saturació pels 23 refrigerants purs escollits amb els paràmetres originals i l'optimització per a 7 i 8 paràmetres i el valor respecte a les dades experimentals del NIST.

A continuació, en les taules exposades (Taula 6.8., 6.9., i 6.10.) es mostren els valors en els 8 paràmetres en tots els casos. En la Taula 6.8. s'observen els obtinguts en la versió original tenint dos dels paràmetres com a constants (paràmetres b_1 i f). En la Taula 6.9. es mostren els paràmetres obtinguts per l'optimització de set d'ells, deixant el valor de $f=0,77$ fixat com a constant. S'observa en aquesta com el paràmetre b_1 que en la versió original té un valor fixat de 0,422, en aquest cas la mitjana entre els 23 refrigerants estudiats del valor de b_1 augmentat el seu valor respecte l'original, en els altres paràmetres els valors no tenen una diferència significativa respecte als obtinguts per la versió original. En la Taula 6.10. es mostren els paràmetres obtinguts per l'optimització de vuit d'ells. S'observa en aquesta com el paràmetre b_1 que en la versió original té un valor fixat de 0,422, en aquest cas la mitjana entre els 23 refrigerants estudiats del valor de b_1 augmentat el seu valor respecte a l'original, i en el cas del valor del paràmetre f la mitjana obtinguda dels 23 refrigerants estudiats és 0,77. Fent coherent que es fixi el valor d'aquest paràmetre en les altres versions (original i l'optimització de 7 paràmetres).

Nº	Substància	Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals						
		Valors dels paràmetres de l'equació Soave-BWR (1999)						
		b_1	b_2	d_1	d_2	e_1	e_2	e_3
1	R-14/CF4	0,4220000	0,041769	0,606832	0,364599	0,107684	0,117537	0,025346
2	R-41/CH3F	0,4220000	0,046894	0,621019	0,372525	0,110585	0,122694	0,029219
3	R-32/CH2F2	0,4220000	0,064795	0,670576	0,400210	0,120733	0,140604	0,042689
4	R-23/CHF3	0,4220000	0,061533	0,661545	0,395165	0,118883	0,137353	0,040241
5	R-152a/CHF2-CH3	0,4220000	0,064401	0,669488	0,399602	0,120510	0,140213	0,042394
6	R-134a/CF3-CH2F	0,4220000	0,076481	0,702927	0,418283	0,127370	0,152208	0,051433
7	R-143a/CF3-CH3	0,4220000	0,061189	0,660593	0,394633	0,118687	0,137010	0,039983
8	R-125/CF3-CHF2	0,4220000	0,071417	0,688909	0,410452	0,124493	0,147188	0,047648
9	R-245fa/CF3CH2CHF2	0,4220000	0,088358	0,735809	0,436653	0,134124	0,163930	0,060280
10	R-245ca/CHF2CF2CH2F	0,4220000	0,082976	0,720910	0,428330	0,131063	0,158627	0,056276
11	R-236fa/CF3CH2CF3	0,4220000	0,088267	0,735557	0,436512	0,134072	0,163840	0,060213
12	R-236ea/CF3CHFCHF2	0,4220000	0,086299	0,730109	0,433469	0,132953	0,161903	0,058749
13	R-227ea/CF3CHFCF3	0,4220000	0,083632	0,722724	0,429343	0,131435	0,159274	0,056764
14	R-161/CH3CH2F	0,4220000	0,050600	0,631280	0,378257	0,112685	0,126416	0,032015
15	R-116/CF3CF3	0,4220000	0,060044	0,657425	0,392864	0,118038	0,135867	0,039123
16	R-365mfc/CF3CH2CF2CH3	0,4220000	0,088323	0,735712	0,436599	0,134104	0,163895	0,060254
17	RE-143a/CH3-O-CF3	0,4220000	0,067596	0,678330	0,404542	0,122323	0,143392	0,044788
18	R-1234yf/CH2=CF-CF3	0,4220000	0,064586	0,669999	0,399888	0,120615	0,140397	0,042532
19	R-1234ze(E)/CHF=CH-CF3	0,4220000	0,073242	0,693961	0,413275	0,125530	0,148999	0,049013
20	R-717/NH3	0,4220000	0,059906	0,657043	0,392650	0,117960	0,135730	0,039019
21	R-744/CO2	0,4220000	0,052402	0,636268	0,381044	0,113706	0,128223	0,033373
22	R-600a/CH(CH3)3	0,4220000	0,042946	0,610091	0,366420	0,108350	0,118722	0,026236
23	R-1150/CH2=CH2	0,4220000	0,020264	0,547299	0,331341	0,095527	0,095748	0,009012
Mitjana Global		0,4220000	0,065127	0,671496	0,400724	0,120932	0,140859	0,042896

Taula 6.8.- Resultats dels 8 paràmetres obtinguts en el full de càlcul MS-Excel pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació d'estat Soave BWR (1999) i la mitjana global per la versió original de l'equació

Nº	Substància	Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats							
		Valors dels paràmetres de l'equació Soave-BWR (1999)							
		b1	b2	d1	d2	e1	e2	e3	f
1	R-14/CF4	0,4230615	0,035588	0,611138	0,368888	0,098503	0,099906	0,023604	0,7700000
2	R-41/CH3F	0,4274744	0,039860	0,549552	0,353791	0,127173	0,104290	0,033601	0,7700000
3	R-32/CH2F2	0,4240840	0,067023	0,674656	0,406608	0,138843	0,141580	0,042939	0,7700000
4	R-23/CHF3	0,4200490	0,070674	0,645948	0,416169	0,136715	0,153418	0,046277	0,7700000
5	R-152a/CHF2-CH3	0,4299088	0,067973	0,666607	0,399064	0,138587	0,152535	0,042571	0,7700000
6	R-134a/CF3-CH2F	0,4244502	0,086959	0,721593	0,466950	0,146475	0,166739	0,058334	0,7700000
7	R-143a/CF3-CH3	0,4201095	0,070351	0,648693	0,387364	0,136491	0,156796	0,045842	0,7700000
8	R-125/CF3-CHF2	0,4711342	0,060705	0,779440	0,396922	0,143167	0,139829	0,040511	0,7700000
9	R-245fa/CF3CH2CHF2	0,4382029	0,094547	0,824209	0,496566	0,154243	0,159410	0,069322	0,7700000
10	R-245ca/CHF2CF2CH2F	0,4045572	0,087646	0,717802	0,492579	0,123484	0,148061	0,057775	0,7700000
11	R-236fa/CF3CH2CF3	0,4707100	0,081009	0,845890	0,439820	0,153815	0,165344	0,051181	0,7700000
12	R-236ea/CF3CHFCHF2	0,4620762	0,076685	0,839625	0,393677	0,146843	0,137636	0,067555	0,7700000
13	R-227ea/CF3CHFCH2F	0,4319038	0,089988	0,831132	0,493745	0,143380	0,156186	0,063895	0,7700000
14	R-161/CH3CH2F	0,4303571	0,053578	0,650913	0,430526	0,129587	0,134262	0,027270	0,7700000
15	R-116/CF3CF3	0,4324647	0,052361	0,558812	0,451793	0,110920	0,127297	0,033255	0,7700000
16	R-365mfc/CF3CH2CF2CH3	0,4207249	0,088651	0,846069	0,502089	0,130036	0,139311	0,069292	0,7700000
17	RE-143a/CH3-O-CF3	0,4381769	0,063875	0,780079	0,343861	0,140672	0,121883	0,051506	0,7700000
18	R-1234yf/CH2=CF-CF3	0,4484610	0,061080	0,667210	0,420412	0,138708	0,136501	0,048912	0,7700000
19	R-1234ze(E)/CHF=CH-CF3	0,4661572	0,066088	0,789608	0,407121	0,144359	0,150257	0,041801	0,7700000
20	R-717/NH3	0,4340356	0,055550	0,609133	0,385942	0,135654	0,122352	0,044872	0,7700000
21	R-744/CO2	0,4427284	0,053424	0,648821	0,337337	0,130761	0,134308	0,038379	0,7700000
22	R-600a/CH(CH3)3	0,4539131	0,036747	0,668893	0,326013	0,121101	0,119238	0,022308	0,7700000
23	R-1150/CH2=CH2	0,4340777	0,019037	0,596737	0,281639	0,102362	0,097936	0,008346	0,7700000
Mitjana Global		0,4369051	0,064322	0,703155	0,408647	0,133560	0,137612	0,044754	0,7700000

Taula 6.9.- Resultats dels 8 paràmetres obtinguts en el full de càlcul MS-Excel pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació d'estat Soave BWR (1999) i la mitjana global per l'optimització de 7 paràmetres (b1, b2, d1, d2, e1, e2 i e3).

Nº	Substància	Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats							
		Valors dels paràmetres de l'equació Soave-BWR (1999)							
		b1	b2	d1	d2	e1	e2	e3	f
1	R-14/CF4	0,4209385	0,035506	0,610837	0,367722	0,095854	0,100203	0,022919	0,7750000
2	R-41/CH3F	0,4183715	0,047690	0,617894	0,369592	0,127173	0,114926	0,033601	0,7728843
3	R-32/CH2F2	0,4199942	0,067618	0,669116	0,399222	0,138670	0,138244	0,045416	0,7637193
4	R-23/CHF3	0,4250977	0,067290	0,576673	0,430843	0,136715	0,157956	0,040035	0,7684828
5	R-152a/CHF2-CH3	0,4260235	0,069205	0,667147	0,398198	0,138587	0,151873	0,043835	0,7594512
6	R-134a/CF3-CH2F	0,4238255	0,079458	0,701581	0,418053	0,139107	0,148678	0,059134	0,7675541
7	R-143a/CF3-CH3	0,4198323	0,070344	0,654380	0,389519	0,136491	0,155396	0,045980	0,7672009
8	R-125/CF3-CHF2	0,4346368	0,080319	0,769512	0,464424	0,143167	0,157932	0,054796	0,7739917
9	R-245fa/CF3CH2CHF2	0,4332433	0,097846	0,794154	0,502151	0,154027	0,170596	0,069322	0,7750000
10	R-245ca/CHF2CF2CH2F	0,4690547	0,070554	0,819683	0,364080	0,142585	0,149031	0,047835	0,7750000
11	R-236fa/CF3CH2CF3	0,4624621	0,085988	0,845890	0,468786	0,154174	0,170223	0,053684	0,7750000
12	R-236ea/CF3CHFCHF2	0,4775084	0,073375	0,839625	0,383504	0,152717	0,140402	0,066442	0,7750000
13	R-227ea/CF3CHFCH2F	0,4150727	0,089358	0,766457	0,493745	0,132666	0,148891	0,065275	0,7749953
14	R-161/CH3CH2F	0,4227313	0,056152	0,635285	0,384661	0,129587	0,135788	0,033531	0,7670272
15	R-116/CF3CF3	0,4247720	0,055642	0,657511	0,414147	0,109508	0,116531	0,044520	0,7547628
16	R-365mfc/CF3CH2CF2CH3	0,4217429	0,088460	0,846069	0,502087	0,130121	0,139503	0,069286	0,7750000
17	RE-143a/CH3-O-CF3	0,4231797	0,070663	0,680380	0,405271	0,140672	0,136408	0,049756	0,7750000
18	R-1234yf/CH2=CF-CF3	0,4446348	0,062734	0,634920	0,434268	0,138708	0,140646	0,048912	0,7749026
19	R-1234ze(E)/CHF=CH-CF3	0,4640629	0,066925	0,758693	0,414649	0,144359	0,153973	0,041661	0,7750000
20	R-717/NH3	0,4144681	0,068280	0,558487	0,399234	0,135654	0,156089	0,044872	0,7500000
21	R-744/CO2	0,4382852	0,055559	0,613780	0,358390	0,130761	0,139803	0,038379	0,7750000
22	R-600a/CH(CH3)3	0,4379407	0,044934	0,701604	0,354957	0,120474	0,122360	0,028755	0,7621399
23	R-1150/CH2=CH2	0,4174689	0,023303	0,547123	0,329629	0,097821	0,098143	0,010364	0,7713419
Mitjana Global		0,4328412	0,066400	0,694209	0,410745	0,133461	0,141026	0,046014	0,7697154

Taula 6.10.- Resultats dels 8 paràmetres obtinguts en el full de càlcul MS-Excel pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació d'estat Soave BWR (1999) i la mitjana global per l'optimització de 8 paràmetres (b1, b2, d1, d2, e1, e2, e3 i f).

Observant i interpretant els resultats s'extreuen com a conclusions generals a tenir en compte:

- L'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb els paràmetres optimitzats dona un millor resultat predictiu de les propietats termodinàmiques estudiades en aquest TFG, respecte a la versió original. Ja que en tots els resultats d'errors aquests disminueixen en el cas de l'optimització.
- En el cas de l'equació de Soave-BWR (1999) original l'error més baix de predicció recau en la propietat del volum de líquid saturat, mentre que en el cas de l'optimització aquest recau en la pressió de saturació.
- Entre les dues optimitzacions dels paràmetres no hi ha cap diferència significativa. Els valors són molt iguals en la majoria dels casos estudiats.
- L'equació Soave-BWR (1999) original generalment dona uns resultats d'errors amb dispersions respecte a les temperatures estudiades, cosa que no passa en el cas de les optimitzacions.
- L'equació Soave-BWR (1999) original generalment té pitjor capacitat de predicció en les propietats de saturació a temperatures baixes i properes a la temperatura crítica.
- Tant per l'equació Soave-BWR (1999) en la versió original com per les optimitzacions realitzades en aquest TFG generalment s'obtenen els majors errors a temperatures properes a la temperatura crítica.

**7. ESTUDI COMPARATIU DE
L'EQUACIÓ D'ESTAT CÚBICA
PENG-ROBINSON (1976) I
L'EQUACIÓ D'ESTAT SOAVE-BWR
(1999) EN LES VERSIONS
ORIGINALS I OPTIMITZADES**

7. ESTUDI COMPARATIU DE L'EQUACIÓ D'ESTAT CÚBICA PENG-ROBINSON (1976) I L'EQUACIÓ D'ESTAT SOAVE-BWR (1999) EN LES VERSIONS ORIGINALS I OPTIMITZADES

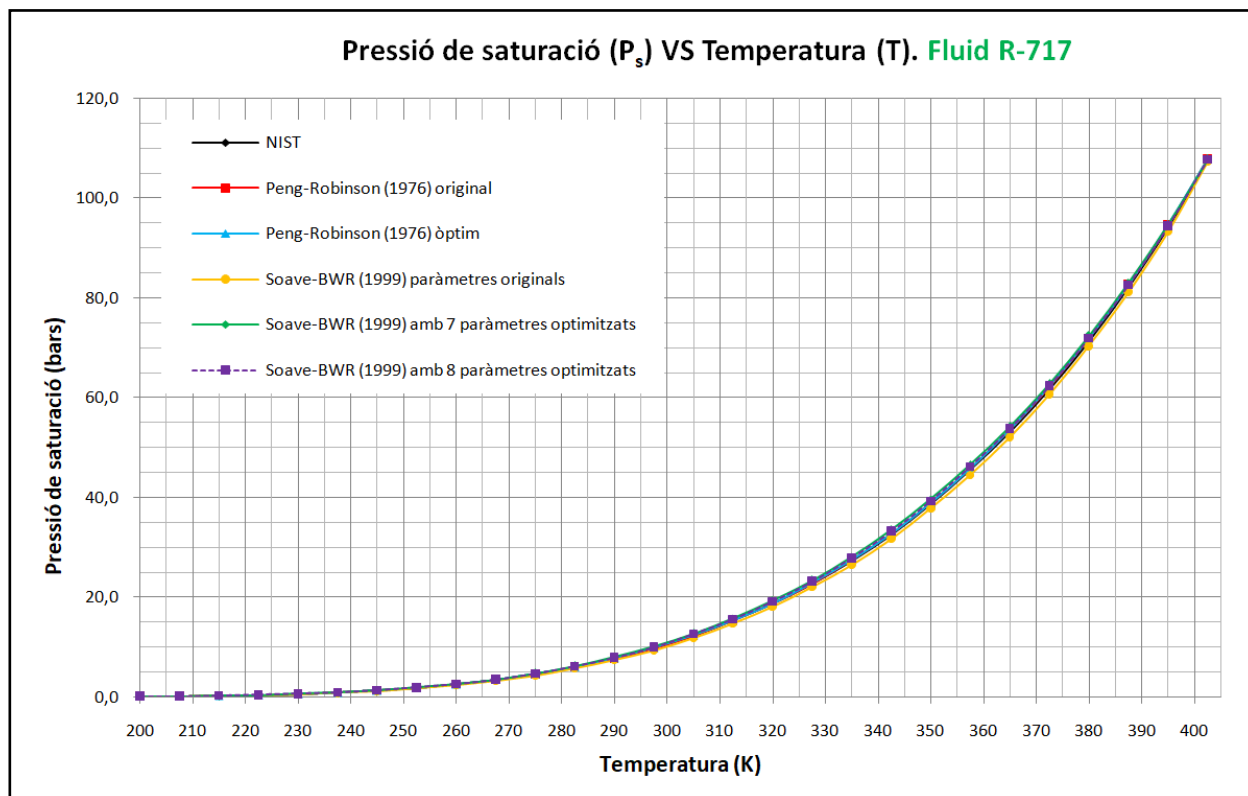
En aquest apartat s'exposen els resultats de predicció per les equacions d'estat estudiades en aquest TFG tant per les seves versions originals com per les optimitzacions dels paràmetres. Es comparen els resultats obtinguts en diferents fluids purs en les cinc propietats de saturació.

7.1. Estudi de la pressió de saturació (P_s), volum de vapor saturat (v_v^s) i volum de líquid saturat (v_L^s)

En aquest apartat s'exposen els resultats de predicció de l'equació d'estat de Peng-Robinson a l'hora de calcular les pressions de saturació (P_s), volum del vapor saturat (v_v^s) i volum del líquid saturat (v_L^s) en diversos refrigerants estudiats. Concretament es mostren els resultats dels refrigerants R-134a i R744.

7.1.1. Estudi del fluid R717

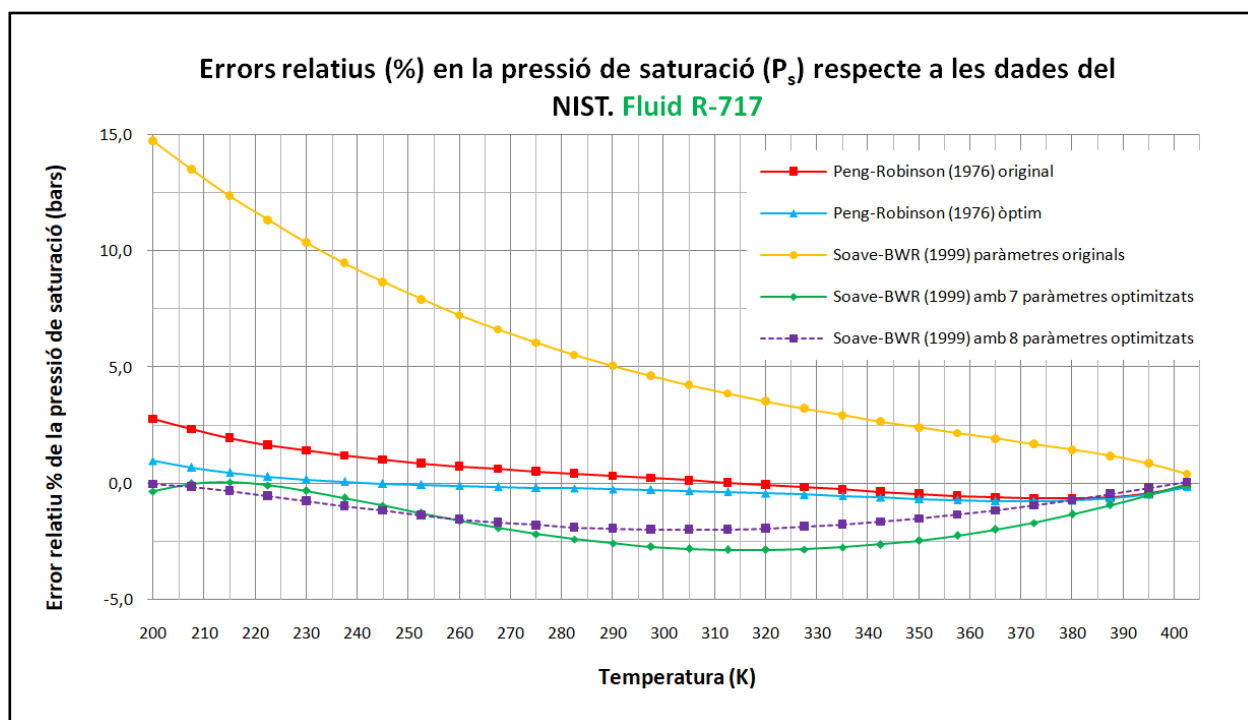
En les gràfiques mostrades a continuació s'observa el comportament predictiu de la pressió de saturació de les equacions d'estat estudiades en aquest TFG tant en la seva versió original com per l'optimització de paràmetres sobre una substància com el fluid R-717.



Gràfica 7.1.- Gràfica P_s - T . Predicció de la pressió de saturació emprant les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en comparació de les dades experimentals extretes del NIST (fluid R-717).

En la Gràfica 7.2. s'observa com en el cas de la predicció de la pressió de saturació a temperatures baixes les equacions Soave-BWR (1999) amb l'optimització dels paràmetres tenen el millor resultat de predicció a temperatures baixes, en canvi a partir de la temperatura de 240 K les equacions de Peng-Robinson (tant en el cas de la versió original com en l'optimització del paràmetre F) s'estabilitza i l'error

és el menor. L'equació Soave-BWR (1999) original tal com es mostra en la gràfica encara que a temperatures altes l'error és baix, és la té errors més elevats.



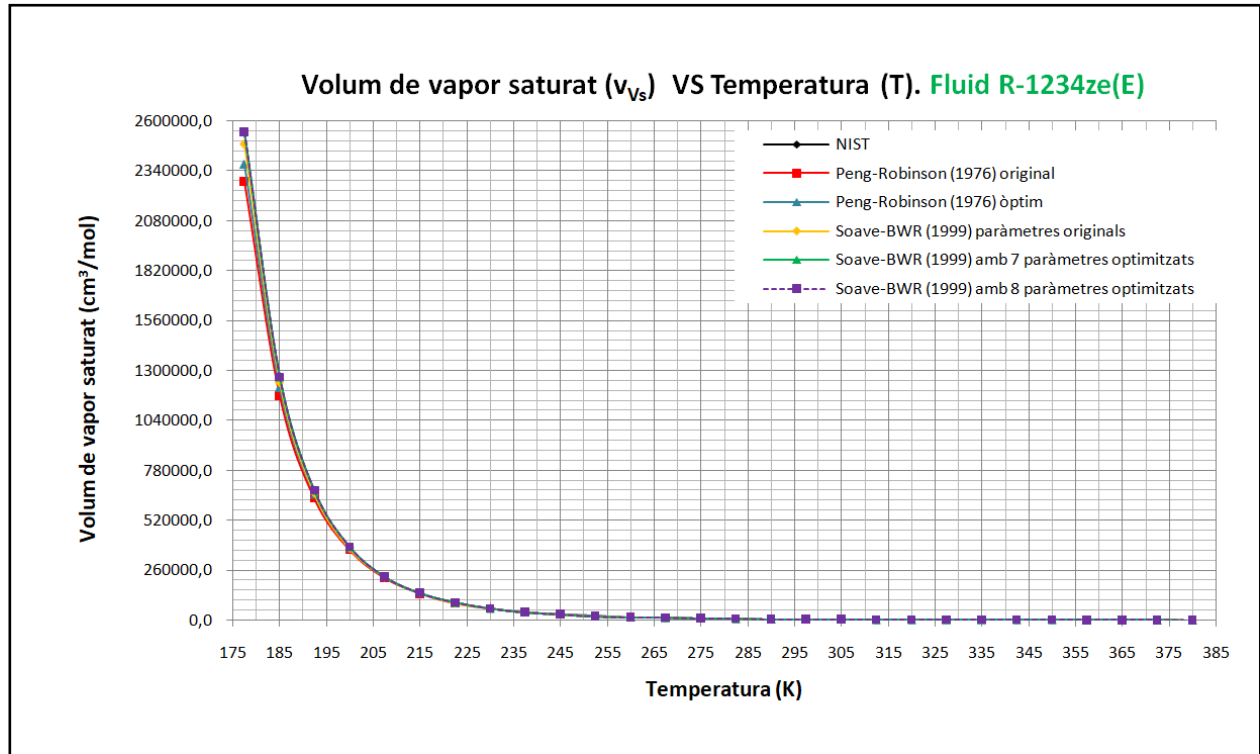
Gràfica 7.2.- Gràfica d'errors relatius (%) P_s -T. Errors relatius (%) de la predicció de la pressió de saturació de les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres respecte a les dades extretes del NIST (fluid R-717).

Nº	Temperatura (K)	P_s (bars) NIST	Peng-Robinson (1976) original		Peng-Robinson (1976) òptim		Soave-BWR (1999) paràmetres originals		Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats		Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats	
			P_s (bars)	% Error relatiu	P_s (bars)	% Error relatiu	P_s (bars)	% Error relatiu	P_s (bars)	% Error relatiu	P_s (bars)	% Error relatiu
1	200	0,0865	0,0841	2,7797	0,0857	0,98	0,0738	14,73	0,0868	-0,33	0,0865	-0,02
2	207,5	0,1493	0,1458	2,3347	0,1483	0,69	0,1291	13,52	0,1493	0,00	0,1495	-0,14
3	215	0,2469	0,2421	1,9680	0,2458	0,47	0,2163	12,39	0,2468	0,06	0,2477	-0,31
4	222,5	0,3929	0,3864	1,6651	0,3917	0,30	0,3483	11,34	0,3932	-0,07	0,3949	-0,52
5	230	0,6041	0,5955	1,4140	0,6030	0,17	0,5414	10,38	0,6059	-0,31	0,6085	-0,74
6	237,5	0,9005	0,8897	1,2047	0,8999	0,07	0,8151	9,49	0,9060	-0,61	0,9092	-0,96
7	245	1,3058	1,2923	1,0288	1,3058	0,00	1,1925	8,67	1,3181	-0,94	1,3210	-1,17
8	252,5	1,8466	1,8304	0,8782	1,8476	-0,06	1,7002	7,93	1,8702	-1,28	1,8717	-1,36
9	260	2,5531	2,5340	0,7479	2,5557	-0,10	2,3681	7,25	2,5941	-1,60	2,5921	-1,53
10	267,5	3,4586	3,4367	0,6319	3,4633	-0,14	3,2295	6,62	3,5243	-1,90	3,5163	-1,67
11	275	4,5991	4,5749	0,5262	4,6069	-0,17	4,3205	6,06	4,6986	-2,16	4,6812	-1,79
12	282,5	6,0136	5,9880	0,4270	6,0258	-0,20	5,6805	5,54	6,1572	-2,39	6,1264	-1,88
13	290	7,7436	7,7180	0,3312	7,7619	-0,24	7,3512	5,07	7,9426	-2,57	7,8936	-1,94
14	297,5	9,8329	9,8096	0,2367	9,8599	-0,27	9,3771	4,64	10,0991	-2,71	10,0267	-1,97
15	305	12,3276	12,3101	0,1419	12,3665	-0,32	11,8049	4,24	12,6729	-2,80	12,5715	-1,98
16	312,5	15,2757	15,2689	0,0447	15,3313	-0,36	14,6836	3,88	15,7114	-2,85	15,5753	-1,96
17	320	18,7277	18,7378	-0,0537	18,8057	-0,42	18,0646	3,54	19,2630	-2,86	19,0871	-1,92
18	327,5	22,7360	22,7709	-0,1535	22,8437	-0,47	22,0015	3,23	23,3774	-2,82	23,1570	-1,85
19	335	27,3553	27,4247	-0,2537	27,5014	-0,53	26,5506	2,94	28,1051	-2,74	27,8370	-1,76
20	342,5	32,6430	32,7579	-0,3521	32,8373	-0,60	31,7712	2,67	33,4975	-2,62	33,1804	-1,65
21	350	38,6599	38,8319	-0,4450	38,9124	-0,65	37,7262	2,42	39,6072	-2,45	39,2426	-1,51
22	357,5	45,4703	45,7106	-0,5284	45,7902	-0,70	44,4835	2,17	46,4884	-2,24	46,0817	-1,34
23	365	53,1444	53,4606	-0,5950	53,5370	-0,74	52,1172	1,93	54,1977	-1,98	53,7594	-1,16
24	372,5	61,7590	62,1519	-0,6362	62,2224	-0,75	60,7111	1,70	62,7956	-1,68	62,3430	-0,95
25	380	71,4022	71,8578	-0,6381	71,9193	-0,72	70,3639	1,45	72,3493	-1,33	71,9088	-0,71
26	387,5	82,1786	82,6555	-0,5803	82,7042	-0,64	81,2002	1,19	82,9397	-0,93	82,5494	-0,45
27	395	94,2225	94,6265	-0,4287	94,6581	-0,46	93,3974	0,88	94,6769	-0,48	94,3922	-0,18
28	402,5	107,7280	107,8571	-0,1198	107,8669	-0,13	107,2870	0,41	107,7660	-0,04	107,6669	0,06
Mitjana Global			-	0,76	-	0,41	-	5,58	-	1,60	-	1,19

Taula 7.1.- Errors relatius (%) de les eqs. estudiades en el TFG (PR (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per les optimitzades en la predicció de la pressió de saturació pel fluid R-717, respecte a les dades del NIST.

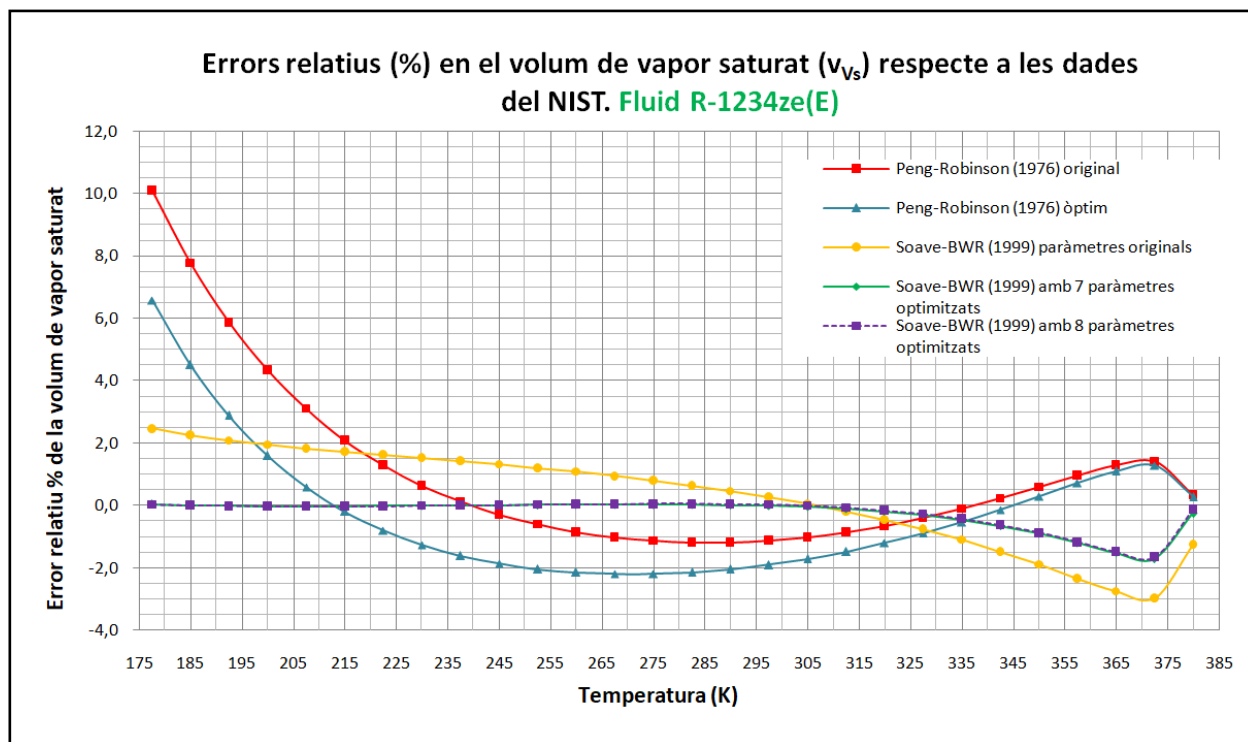
7.1.2. Estudi del fluid R1234ze(E)

En les gràfiques mostrades a continuació s'observa el comportament predictiu del volum de vapor i líquid saturat de les equacions d'estat estudiades en aquest TFG tant en la seva versió original com per l'optimització de paràmetres sobre una substància com el fluid R-1234ze(E).



Gràfica 7.3.- Gràfica v_v^s -T. Predicció del volum de vapor saturat emprant les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en comparació de les dades experimentals extretes del NIST (fluid R-1234ze(E)).

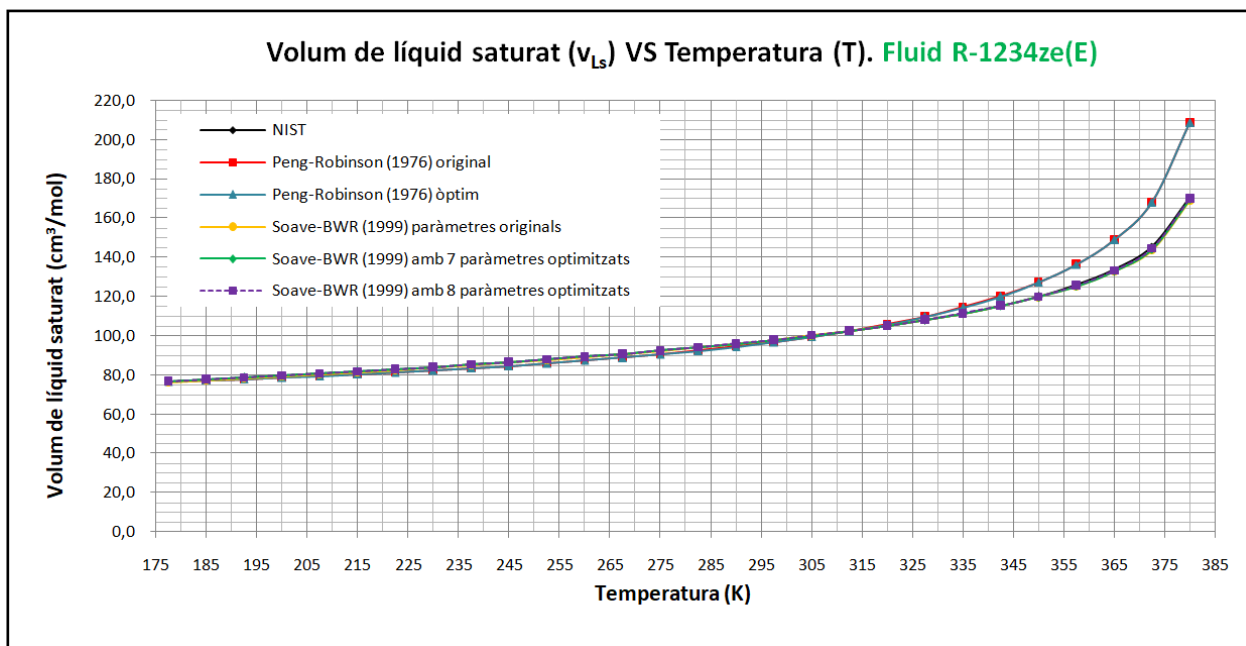
Tal com s'observa en la Gràfica 7.4. els errors en el cas de l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) (paràmetre F original i F optimitzat) a temperatures baixes són és la que dona un major error respecte a les dades del NIST. També s'observa com aquestes pateixen una dispersió en els seus resultats significativa. En canvi, l'equació Soave-BWR (1999) tant per la seva versió original com per l'optimització l'error és més baix. Encara que les que donen un resultat d'error més baix són les optimitzacions de l'equació d'estat Soave-BWR (1999).



Gràfica 7.4.- Gràfica d'errors relatius (%) v_v -T. Errors relatius (%) de la predicció del volum de vapor saturat de les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres respecte a les dades extretes del NIST (fluid R-1234ze(E)).

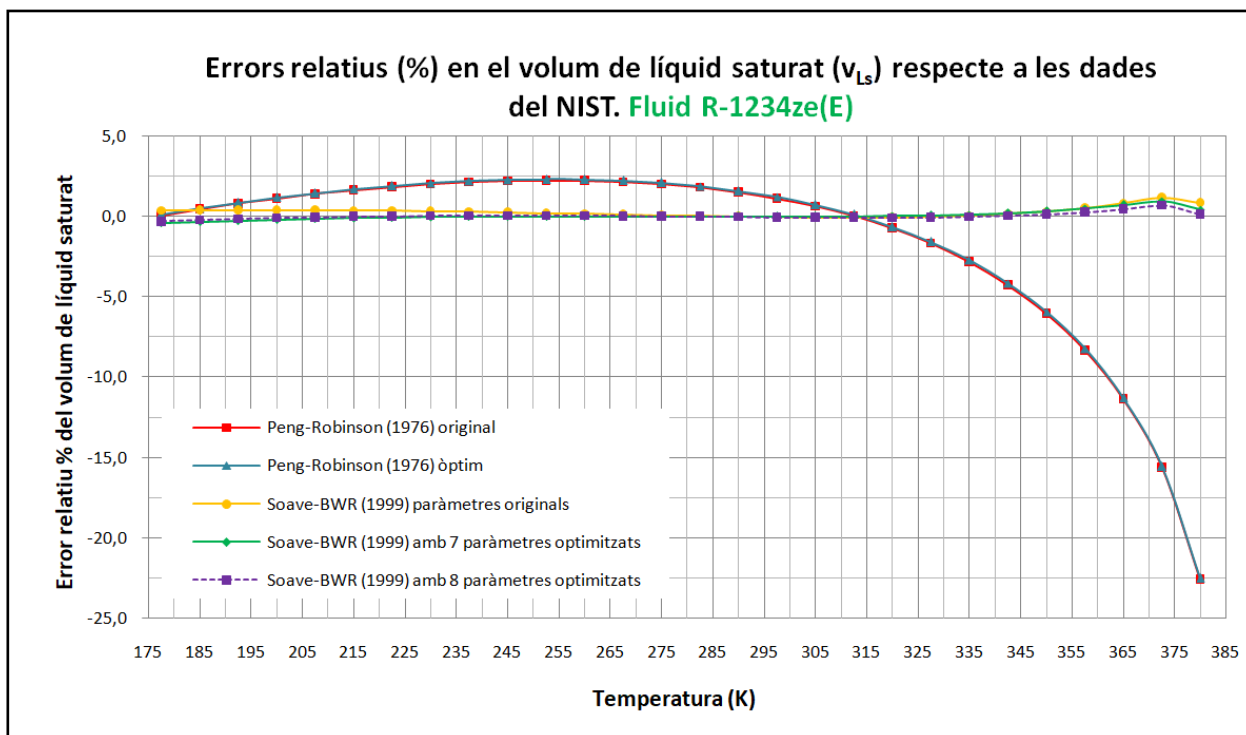
Nº	Temperatura (K)	v_{vs} (cm ³ /mol) NIST	Peng-Robinson (1976) original		Peng-Robinson (1976) òptim		Soave-BWR (1999) paràmetres originals		Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats		Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats	
			v_{vs} (cm ³ /mol)	% Error relatiu	v_{vs} (cm ³ /mol)	% Error relatiu	v_{vs} (cm ³ /mol)	% Error relatiu	v_{vs} (cm ³ /mol)	% Error relatiu	v_{vs} (cm ³ /mol)	% Error relatiu
1	177,5	2540090,0000	2283571,9536	10,10	2373069,5346	6,58	2477510,1166	2,46	2539313,5952	0,03	2539422,9236	0,03
2	185	1265620,0000	1167305,4429	7,77	1208518,3047	4,51	1237182,8865	2,25	1265618,0872	0,00	1265616,8450	0,00
3	192,5	674264,0000	634664,5609	5,87	654868,1040	2,88	660258,0073	2,08	674400,2841	-0,02	674399,2527	-0,02
4	200	380760,0000	364242,2097	4,34	374704,8245	1,59	373366,8977	1,94	380873,5662	-0,03	380878,1077	-0,03
5	207,5	226229,0000	219221,4618	3,10	224907,2808	0,58	222094,0442	1,83	226299,8612	-0,03	226305,1601	-0,03
6	215	140529,0000	137583,0213	2,10	140807,0420	-0,20	138103,5711	1,73	140567,3457	-0,03	140570,9195	-0,03
7	222,5	90767,7000	89597,3854	1,29	91495,3432	-0,80	89289,3364	1,63	90785,9555	-0,02	90787,3662	-0,02
8	230	60672,1000	60283,8914	0,64	61438,8199	-1,26	59743,5401	1,53	60679,3848	-0,01	60679,0382	-0,01
9	237,5	41798,1000	41748,0198	0,12	42471,6519	-1,61	41201,2367	1,43	41799,6156	0,00	41798,1000	0,00
10	245	29571,7000	29658,2652	-0,29	30123,4978	-1,87	29181,6865	1,32	29570,4235	0,00	29568,2546	0,01
11	252,5	21418,3000	21549,7989	-0,61	21855,7533	-2,04	21160,8437	1,20	21415,7755	0,01	21413,3324	0,02
12	260	15837,2000	15972,8642	-0,86	16178,0957	-2,15	15666,8063	1,08	15834,3682	0,02	15831,9027	0,03
13	267,5	11926,0000	12048,7067	-1,03	12188,7609	-2,20	11813,8652	0,94	11923,2937	0,02	11920,9593	0,04
14	275	9125,9500	9229,8593	-1,14	9326,8548	-2,20	9053,6173	0,79	9123,7809	0,02	9121,6616	0,05
15	282,5	7082,3300	7166,5768	-1,19	7234,5908	-2,15	7037,5508	0,63	7080,8978	0,02	7079,0316	0,05
16	290	5564,2600	5630,2212	-1,19	5678,3997	-2,05	5538,8450	0,46	5563,7515	0,01	5562,1472	0,04
17	297,5	4418,2600	4468,1255	-1,13	4502,5231	-1,91	4406,6145	0,26	4418,8175	-0,01	4417,4660	0,02
18	305	3540,2000	3576,3360	-1,02	3601,0307	-1,72	3538,4423	0,05	3541,9358	-0,05	3540,8176	-0,02
19	312,5	2858,1000	2882,7731	-0,86	2900,5547	-1,49	2863,4976	-0,19	2861,1043	-0,11	2860,1948	-0,07
20	320	2321,3200	2336,6022	-0,66	2349,4072	-1,21	2331,9271	-0,46	2325,6715	-0,19	2324,9436	-0,16
21	327,5	1893,6700	1901,3896	-0,41	1910,5796	-0,89	1908,0472	-0,76	1899,4035	-0,30	1898,8294	-0,27
22	335	1548,8400	1550,6067	-0,11	1557,1509	-0,54	1565,8829	-1,10	1555,9431	-0,46	1555,4950	-0,43
23	342,5	1267,4100	1264,6137	0,22	1269,2093	-0,14	1286,1743	-1,48	1275,7654	-0,66	1275,4157	-0,63
24	350	1034,6600	1028,5758	0,59	1031,7292	0,28	1054,2932	-1,90	1044,0623	-0,91	1043,7835	-0,88
25	357,5	839,0310	830,9333	0,97	833,0153	0,72	858,6714	-2,34	849,1534	-1,21	848,9162	-1,18
26	365	670,7490	662,0645	1,29	663,3474	1,10	689,2953	-2,77	680,9811	-1,53	680,7510	-1,49
27	372,5	519,5950	512,2974	1,40	512,9799	1,27	535,0295	-2,97	528,4784	-1,71	528,2044	-1,66
28	380	363,3660	362,1455	0,34	362,3545	0,28	367,9305	-1,26	364,2849	-0,25	363,8319	-0,13
Mitjana Global		-	-	1,81	-	1,65	-	1,39	-	0,27	-	0,26

Taula 7.2.- Errors relatius (%) de les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en la predicció del volum del vapor saturat pel fluid R-1234ze(E), respecte a les dades del NIST.



Gràfica 7.5.- Gràfica v_L^s -T. Predicció del volum de líquid saturat emprant les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en comparació de les dades experimentals extretes del NIST (fluid R-1234ze(E)).

En la Gràfica 7.5. ja s'observa com els resultats obtinguts amb l'equació d'estat Soave-BWR (1999) (en els tres casos) són molt propers a les dades extretes del NIST, en canvi l'equació cúbica a temperatures altes dona resultats més elevats respecte a les dades del NIST.



Gràfica 7.6.- Gràfica d'errors relatius (%) v_L^s -T. Errors relatius (%) de la predicció del volum de líquid saturat les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització respecte a les dades extretes del NIST (fluid R-1234ze(E)).

Com es mostra en la Gràfica 7.6. els errors en el cas de l'equació Soave-BWR (1999) són molt regulars i propers a zero al llarg de totes les temperatures estudiades. L'equació Peng-Robinson dona un gran error de predicció a temperatures altes.

Nº	Temperatura (K)	v_{Ls} (cm³/mol) NIST	Peng-Robinson (1976) original		Peng-Robinson (1976) òptim		Soave-BWR (1999) paràmetres originals		Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats		Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats	
			v_{Ls} (cm³/mol)	% Error relatiu	v_{Ls} (cm³/mol)	% Error relatiu	v_{Ls} (cm³/mol)	% Error relatiu	v_{Ls} (cm³/mol)	% Error relatiu	v_{Ls} (cm³/mol)	% Error relatiu
1	177,5	76,5589	76,5028	0,07	76,4673	0,12	76,2773	0,37	76,8634	-0,40	76,7962	-0,31
2	185	77,5294	77,1762	0,46	77,1387	0,50	77,2316	0,38	77,7778	-0,32	77,7085	-0,23
3	192,5	78,5248	77,8938	0,80	77,8540	0,85	78,2161	0,39	78,7220	-0,25	78,6520	-0,16
4	200	79,5483	78,6598	1,12	78,6177	1,17	79,2346	0,39	79,6997	-0,19	79,6303	-0,10
5	207,5	80,6032	79,4788	1,39	79,4343	1,45	80,2909	0,39	80,7149	-0,14	80,6474	-0,05
6	215	81,6934	80,3564	1,64	80,3094	1,69	81,3888	0,37	81,7714	-0,10	81,7072	-0,02
7	222,5	82,8233	81,2988	1,84	81,2493	1,90	82,5327	0,35	82,8738	-0,06	82,8140	0,01
8	230	83,9976	82,3134	2,01	82,2612	2,07	83,7270	0,32	84,0266	-0,03	83,9725	0,03
9	237,5	85,2222	83,4085	2,13	83,3535	2,19	84,9769	0,29	85,2352	-0,02	85,1879	0,04
10	245	86,5034	84,5941	2,21	84,5361	2,27	86,2880	0,25	86,5054	0,00	86,4663	0,04
11	252,5	87,8488	85,8819	2,24	85,8208	2,31	87,6670	0,21	87,8441	0,01	87,8142	0,04
12	260	89,2668	87,2856	2,22	87,2213	2,29	89,1212	0,16	89,2591	0,01	89,2396	0,03
13	267,5	90,7677	88,8219	2,14	88,7543	2,22	90,6597	0,12	90,7596	0,01	90,7517	0,02
14	275	92,3629	90,5110	2,01	90,4398	2,08	92,2929	0,08	92,3567	0,01	92,3616	0,00
15	282,5	94,0665	92,3773	1,80	92,3024	1,88	94,0338	0,03	94,0635	0,00	94,0825	-0,02
16	290	95,8955	94,4514	1,51	94,3726	1,59	95,8978	0,00	95,8964	0,00	95,9306	-0,04
17	297,5	97,8715	96,7717	1,12	96,6887	1,21	97,9046	-0,03	97,8755	0,00	97,9263	-0,06
18	305	100,0220	99,3872	0,63	99,2999	0,72	100,0787	-0,06	100,0264	0,00	100,0953	-0,07
19	312,5	102,3850	102,3618	0,02	102,2700	0,11	102,4523	-0,07	102,3823	0,00	102,4707	-0,08
20	320	105,0070	105,7810	-0,74	105,6846	-0,65	105,0680	-0,06	104,9870	0,02	105,0969	-0,09
21	327,5	107,9570	109,7626	-1,67	109,6612	-1,58	107,9842	-0,03	107,9009	0,05	108,0344	-0,07
22	335	111,3280	114,4738	-2,83	114,3674	-2,73	111,2843	0,04	111,2099	0,11	111,3696	-0,04
23	342,5	115,2610	120,1645	-4,25	120,0531	-4,16	115,0937	0,15	115,0423	0,19	115,2315	0,03
24	350	119,9780	127,2305	-6,04	127,1144	-5,95	119,6131	0,30	119,6041	0,31	119,8273	0,13
25	357,5	125,8620	136,3547	-8,34	136,2346	-8,24	125,1971	0,53	125,2572	0,48	125,5211	0,27
26	365	133,6820	148,8773	-11,37	148,7553	-11,28	132,5703	0,83	132,7395	0,71	133,0553	0,47
27	372,5	145,3770	168,1013	-15,63	167,9832	-15,55	143,6572	1,18	144,0031	0,95	144,3934	0,68
28	380	170,1650	208,5685	-22,57	208,4807	-22,52	168,7467	0,83	169,4175	0,44	169,9504	0,13
Mitjana Global		-	-	3,60	-	3,62	-	0,29	-	0,17	-	0,12

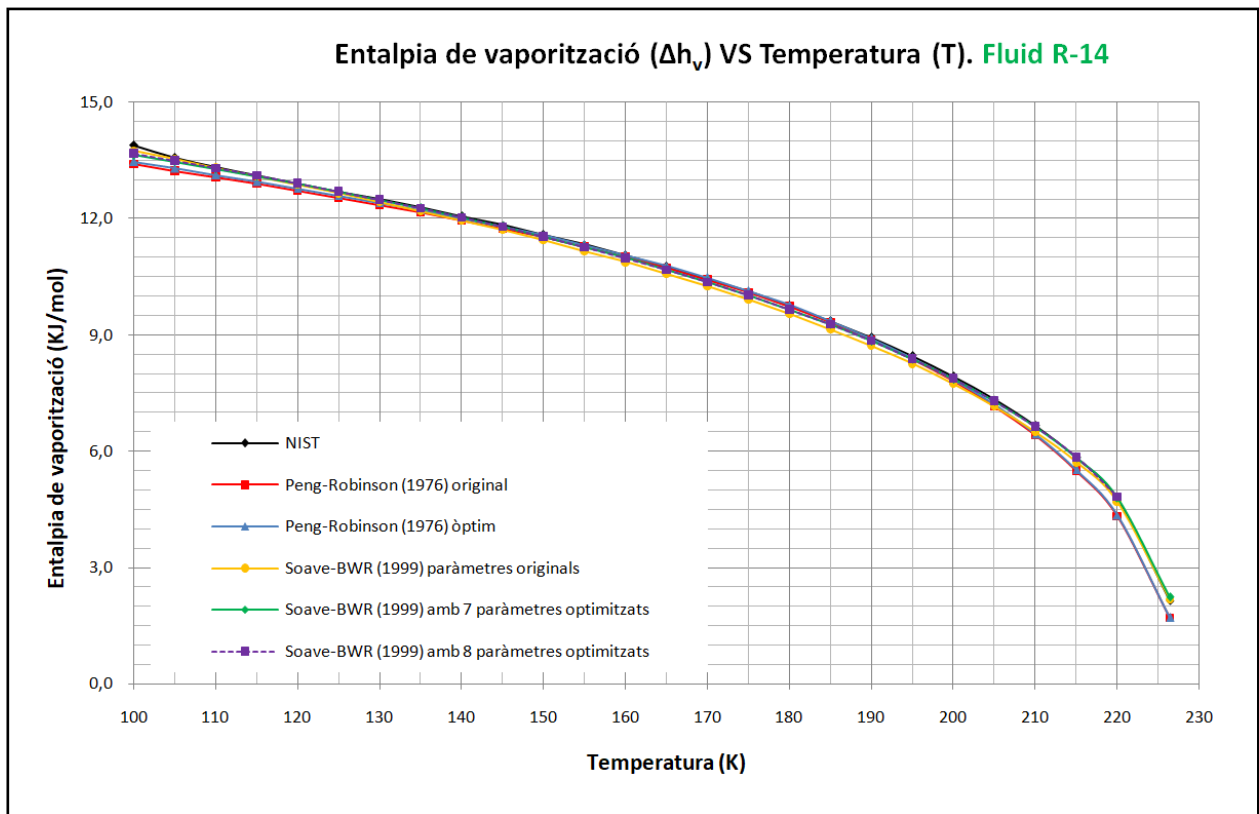
Taula 7.3.- Errors relatius (%) de les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en la predicció del volum del líquid saturat pel fluid R-1234ze(E), respecte a les dades del NIST.

7.2. Estudi de l'entalpia (Δh_v) i entropia de vaporització (Δs_v)

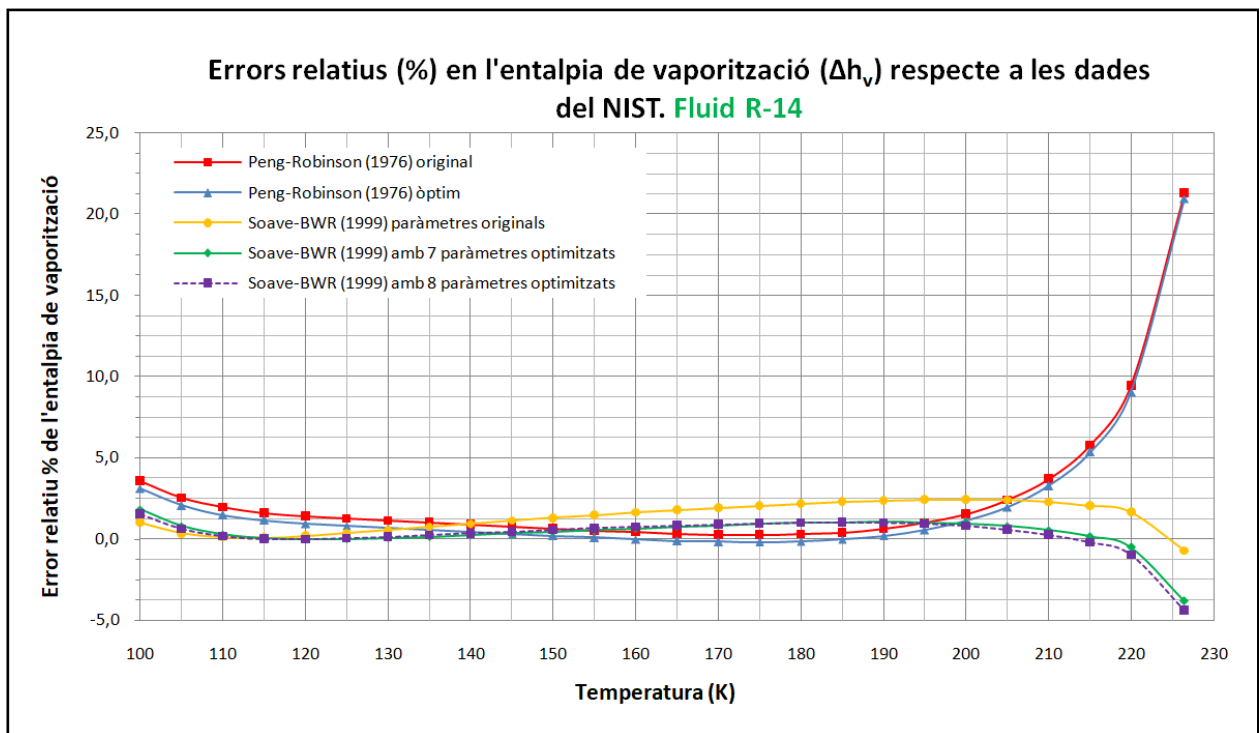
En aquest apartat s'exposen els resultats de predicció de l'equació d'estat de Peng-Robinson i Soave-BWR (1999) a l'hora de calcular de l'entalpia i l'entropia de vaporització (Δh_v i Δs_v respectivament) en diversos refrigerants estudiats. Concretament es mostren els resultats dels refrigerants R-14 i R-600a.

7.2.1. Estudi del fluid R14

En les gràfiques mostrades a continuació s'observa el comportament predictiu de l'entalpia de vaporització de les equacions d'estat (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant en la seva versió original i optimitzada sobre una substància com el fluid R-14.



Gràfica 7.7.- Gràfica Δh_s -T.. Predicció de l'entalpia de vaporització emprant les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en comparació de les dades experimentals extretes del NIST (fluid R-14).



Gràfica 7.8.- Gràfica d'errors relatius (%) Δh_s -T. Errors relatius (%) de la predicció l'entalpia de vaporització les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització respecte a les dades extretes del NIST (fluid R-14)

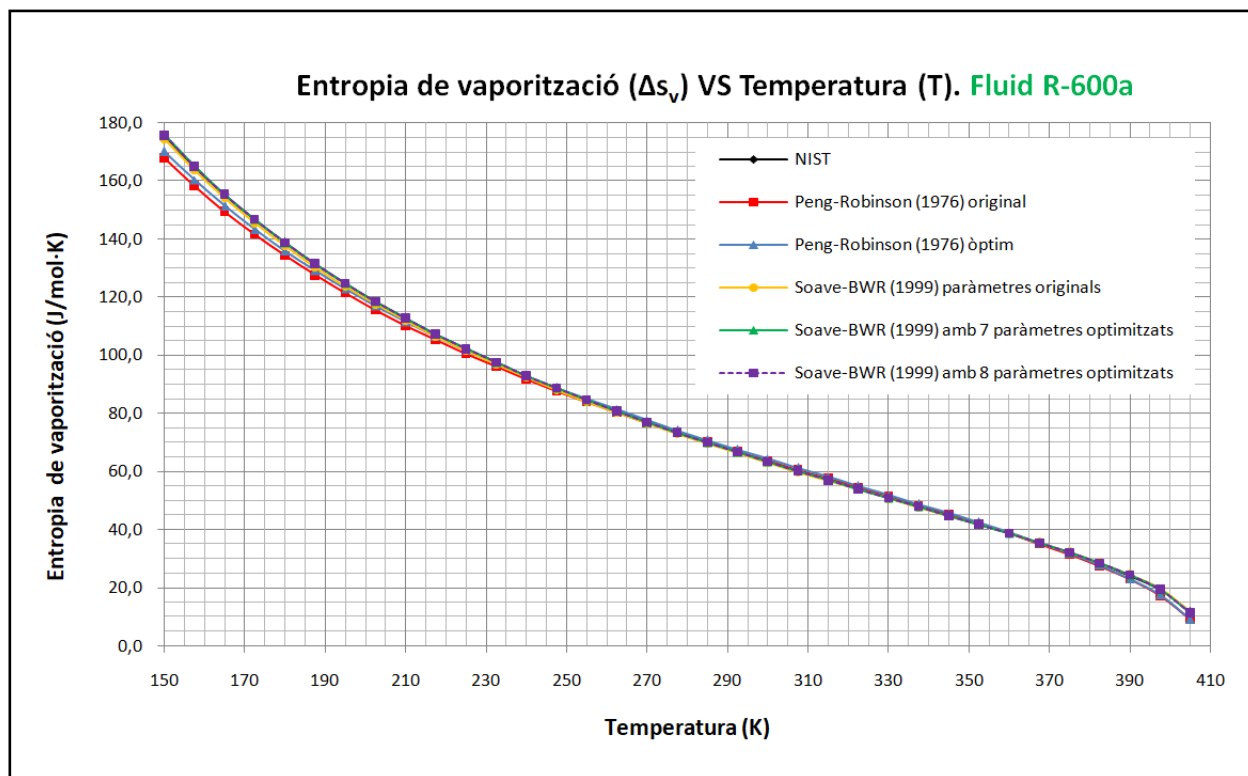
Nº	Temperatura (K)	Δh_v (kJ/mol) NIST	Peng-Robinson (1976) original		Peng-Robinson (1976) òptim		Soave-BWR (1999) paràmetres originals		Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats		Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats	
			Δh_v (kJ/mol)	% Error relatiu	Δh_v (kJ/mol)	% Error relatiu	Δh_v (kJ/mol)	% Error relatiu	Δh_v (kJ/mol)	% Error relatiu	Δh_v (kJ/mol)	% Error relatiu
1	100	13,8936	13,4005	3,55	13,4653	3,08	13,75	1,02	13,6416	1,81	13,6804	1,53
2	105	13,5760	13,2341	2,52	13,2973	2,05	13,53	0,33	13,4677	0,80	13,4932	0,61
3	110	13,3238	13,0661	1,93	13,1278	1,47	13,31	0,08	13,2871	0,28	13,3022	0,16
4	115	13,1050	12,8955	1,60	12,9558	1,14	13,10	0,07	13,0997	0,04	13,1065	-0,01
5	120	12,9005	12,7213	1,39	12,7802	0,93	12,88	0,18	12,9049	-0,03	12,9053	-0,04
6	125	12,7000	12,5422	1,24	12,5997	0,79	12,66	0,35	12,7021	-0,02	12,6978	0,02
7	130	12,4967	12,3567	1,12	12,4128	0,67	12,43	0,54	12,4907	0,05	12,4829	0,11
8	135	12,2865	12,1634	1,00	12,2181	0,56	12,20	0,74	12,2698	0,14	12,2596	0,22
9	140	12,0670	11,9605	0,88	12,0139	0,44	11,95	0,93	12,0385	0,24	12,0268	0,33
10	145	11,8360	11,7462	0,76	11,7983	0,32	11,70	1,12	11,7958	0,34	11,7835	0,44
11	150	11,5919	11,5185	0,63	11,5693	0,19	11,44	1,29	11,5405	0,44	11,5282	0,55
12	155	11,3333	11,2752	0,51	11,3247	0,08	11,17	1,46	11,2713	0,55	11,2597	0,65
13	160	11,0586	11,0139	0,40	11,0620	-0,03	10,88	1,62	10,9869	0,65	10,9765	0,74
14	165	10,7657	10,7318	0,32	10,7785	-0,12	10,58	1,77	10,6855	0,75	10,6769	0,82
15	170	10,4526	10,4258	0,26	10,4711	-0,18	10,25	1,92	10,3653	0,84	10,3588	0,90
16	175	10,1164	10,0923	0,24	10,1360	-0,19	9,91	2,05	10,0238	0,92	10,0199	0,95
17	180	9,7540	9,7268	0,28	9,7690	-0,15	9,54	2,17	9,6583	0,98	9,6572	0,99
18	185	9,3610	9,3242	0,39	9,3646	-0,04	9,15	2,28	9,2649	1,03	9,2671	1,00
19	190	8,9322	8,8776	0,61	8,9161	0,18	8,72	2,36	8,8390	1,04	8,8446	0,98
20	195	8,4603	8,3781	0,97	8,4145	0,54	8,26	2,41	8,3739	1,02	8,3830	0,91
21	200	7,9351	7,8138	1,53	7,8478	1,10	7,74	2,42	7,8601	0,95	7,8728	0,78
22	205	7,3417	7,1671	2,38	7,1984	1,95	7,17	2,38	7,2832	0,80	7,2995	0,57
23	210	6,6558	6,4106	3,68	6,4386	3,26	6,51	2,26	6,6195	0,55	6,6391	0,25
24	215	5,8325	5,4959	5,77	5,5200	5,36	5,71	2,03	5,8242	0,14	5,8463	-0,24
25	220	4,7692	4,3196	9,43	4,3386	9,03	4,69	1,65	4,7933	-0,50	4,8161	-0,98
26	226,4	2,1489	1,6917	21,28	1,6992	20,93	2,16	-0,75	2,2311	-3,83	2,2434	-4,40
Mitjana Global		-	-	2,49	-	2,11	-	1,39	-	0,72	-	0,74

Taula 7.4.- Errors relatius (%) de les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en la predicció de l'entalpia de vaporització pel fluid R-14, respecte a les dades del NIST.

En la Gràfica 7.8. s'observa com per a temperatures baixes totes les equacions tenen un comportament semblant, encara que l'equació Soave-BWR (1999) dona errors més baixos que els obtinguts per l'equació cúbica de Peng-Robinson (1976). S'observa com a temperatures properes a la temperatura crítica l'error augmenta significativament, molt més pronunciat en el cas de l'equació cúbica.

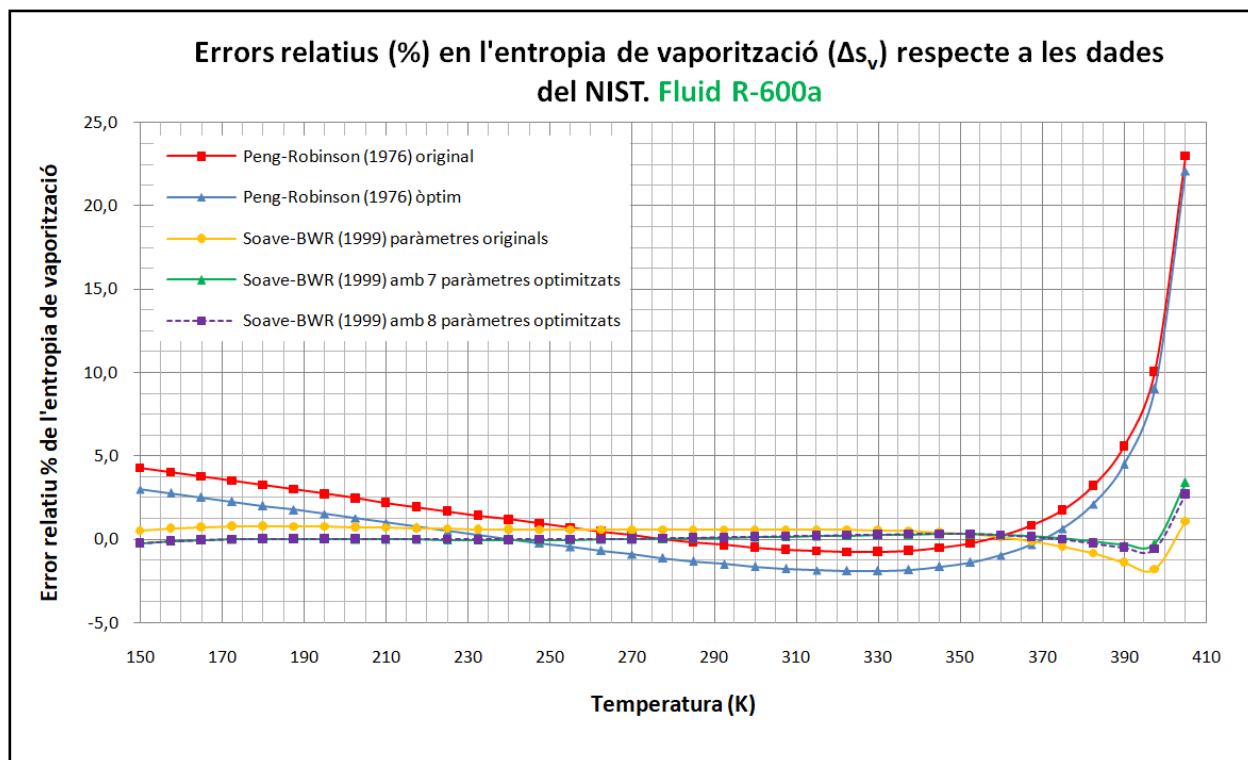
7.2.2. Estudi del fluid R600a

En les gràfiques mostrades a continuació s'observa el comportament predictiu de l'entropia de vaporització de les equacions d'estat (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999) tant en la seva versió original i optimitzada sobre una substància com el fluid R-600a.



Gràfica 7.9.- Gràfica Δs_v -T. Predicció de l'entropia de vaporització emprant les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en comparació de les dades experimentals extretes del NIST (fluid R-600a).

En la Gràfica 7.10. s'observen els errors obtinguts per les equacions estudiades en aquest TFG respecte a les dades del NIST per l'entropia de vaporització. En el cas del fluid R-600a l'equació de Soave-BWR (1999) dóna uns errors més baixos respecte a l'equació d'estat cúbica de Peng-Robinson (1976). Es veu com per a temperatures properes a la temperatura crítica l'error augmenta significativament en tots els casos, encara que en el cas de l'equació de Peng-Robinson (1976) (tant en el cas de F original com F optimitzada) s'accentua aquest fenomen donant errors de més del 20%.



Gràfica 7.10.- Gràfica d'errors relatius (%) Δs_v - T. Errors relatius (%) de la predicció l'entropia de vaporització les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització respecte a les dades extretes del NIST (fluid R-600a)

Nº	Temperatura (K)	Δs_v (J/mol·K) NIST	Peng-Robinson (1976) original		Peng-Robinson (1976) òptim		Soave-BWR (1999) paràmetres originals		Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats		Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats	
			Δs_v (J/mol·K)	% Error relatiu	Δs_v (J/mol·K)	% Error relatiu	Δs_v (J/mol·K)	% Error relatiu	Δs_v (J/mol·K)	% Error relatiu	Δs_v (J/mol·K)	% Error relatiu
1	150	175,2069	167,7317	4,27	169,9443	3,00	174,3040	0,52	175,6242	-0,24	175,5926	-0,22
2	157,5	164,7469	158,1359	4,01	160,2008	2,76	163,6657	0,66	164,9404	-0,12	164,9189	-0,10
3	165	155,2524	149,4196	3,76	151,3511	2,51	154,1091	0,74	155,3204	-0,04	155,3056	-0,03
4	172,5	146,5946	141,4644	3,50	143,2747	2,26	145,4601	0,77	146,5989	0,00	146,5883	0,00
5	180	138,6652	134,1712	3,24	135,8712	2,01	137,5810	0,78	138,6441	0,02	138,6359	0,02
6	187,5	131,3745	127,4566	2,98	129,0557	1,77	130,3613	0,77	131,3492	0,02	131,3419	0,02
7	195	124,6437	121,2490	2,72	122,7558	1,51	123,7106	0,75	124,6260	0,01	124,6189	0,02
8	202,5	118,4063	115,4874	2,47	116,9092	1,26	117,5540	0,72	118,4009	0,00	118,3936	0,01
9	210	112,6034	110,1186	2,21	111,4621	1,01	111,8288	0,69	112,6121	-0,01	112,6041	0,00
10	217,5	107,1862	105,0961	1,95	106,3673	0,76	106,4817	0,66	107,2063	-0,02	107,1975	-0,01
11	225	102,1094	100,3792	1,69	101,5835	0,52	101,4673	0,63	102,1381	-0,03	102,1284	-0,02
12	232,5	97,3345	95,3319	1,44	97,0740	0,27	96,7464	0,60	97,3679	-0,03	97,3572	-0,02
13	240	92,8273	91,7220	1,19	92,8062	0,02	92,2848	0,58	92,8612	-0,04	92,8494	-0,02
14	247,5	88,5574	87,7210	0,94	88,7510	-0,22	88,0529	0,57	88,5875	-0,03	88,5747	-0,02
15	255	84,4968	83,9028	0,70	84,8821	-0,46	84,0243	0,56	84,5201	-0,03	84,5063	-0,01
16	262,5	80,6227	80,2442	0,47	81,1758	-0,69	80,1758	0,55	80,6350	-0,02	80,6204	0,00
17	270	76,9118	76,7236	0,24	77,6101	-0,91	76,4866	0,55	76,9109	0,00	76,8954	0,02
18	277,5	73,3450	73,3215	0,03	74,1651	-1,12	72,9378	0,56	73,3282	0,02	73,3121	0,04
19	285	69,9034	70,0193	-0,17	70,8220	-1,31	69,5123	0,56	69,8693	0,05	69,8527	0,07
20	292,5	66,5705	66,7996	-0,34	67,5631	-1,49	66,1942	0,57	66,5177	0,08	66,5008	0,10
21	300	63,3294	63,6457	-0,50	64,3714	-1,65	62,9683	0,57	63,2578	0,11	63,2410	0,14
22	307,5	60,1634	60,5410	-0,63	61,2301	-1,77	59,8203	0,57	60,0748	0,15	60,0583	0,17
23	315	57,0589	57,4691	-0,72	58,1223	-1,86	56,7358	0,57	56,9538	0,18	56,9382	0,21
24	322,5	53,9997	54,4126	-0,76	55,0307	-1,91	53,7003	0,55	53,8801	0,22	53,8657	0,25
25	330	50,9683	51,3534	-0,76	51,9365	-1,90	50,6983	0,53	50,8378	0,26	50,8253	0,28
26	337,5	47,9474	48,2710	-0,67	48,8192	-1,82	47,7130	0,49	47,8099	0,29	47,8000	0,31
27	345	44,9127	45,1419	-0,51	45,6550	-1,65	44,7249	0,42	44,7767	0,30	44,7702	0,32
28	352,5	41,8392	41,9377	-0,24	42,4150	-1,38	41,7102	0,31	41,7146	0,30	41,7124	0,30
29	360	38,6942	38,6225	0,19	39,0628	-0,95	38,6387	0,14	38,5932	0,26	38,5964	0,25
30	367,5	35,4360	35,1476	0,81	35,5492	-0,32	35,4685	-0,09	35,3712	0,18	35,3810	0,16
31	375	32,0040	31,4429	1,75	31,8031	0,63	32,1375	-0,42	31,9869	0,05	32,0049	0,00
32	382,5	28,3030	27,3976	3,20	27,7124	2,09	28,5432	-0,85	28,3396	-0,13	28,3677	-0,23
33	390	24,1590	22,8114	5,58	23,0745	4,49	24,4906	-1,37	24,2372	-0,32	24,2782	-0,49
34	397,5	19,1610	17,2349	10,05	17,4345	9,01	19,5052	-1,80	19,2142	-0,28	19,2721	-0,58
35	405	11,6060	8,9390	22,98	9,0430	22,08	11,4808	1,08	11,2111	3,40	11,2912	2,71
Mitjana Global			-	2,51	-	2,27	-	0,64	-	0,21	-	0,21

Taula 7.5.- Errors relatius (%) de les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres en la predicció de l'entropia de vaporització pel fluid R-600a, respecte a les dades del NIST.

7.3. Resultats globals de l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) i l'equació d'estat Soave-BWR (1999) i les cinc propietats termodinàmiques (P_s , v_v^s , v_L^s , Δh_v i Δs_v). Conclusions de l'estudi

En aquest apartat s'exposa una taula (Taula 7.6.) resum dels errors relatius mitjans de les propietats termodinàmiques com la pressió de saturació, el volum de vapor saturat, volum de líquid saturat, entalpia de vaporització i entropia de vaporització per als 23 fluids estudiats en aquest TFG, obtinguts per tots els casos de les equacions d'estat Peng-Robinson i Soave-BWR (1999).

Finalment, s'exposen les conclusions generals de l'estudi de la capacitat de predicció de les propietats termodinàmiques de les equacions d'estat de Peng-Robinson (1976) amb F original i F optimitzada; i l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals i paràmetres optimitzats (en un cas 7 paràmetres i a l'altre 8 paràmetres).

Equació d'estat	Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per tots els fluids estudiats (Mitjana Global)					Errors relatius mitjans (%) de les cinc propietats termodinàmiques
	P_s	v_{vs}	v_{ls}	Δh_v	Δs_v	
Peng-Robinson (1976) original	1,54	2,38	6,97	2,61	2,61	3,22
Peng-Robinson (1976) òptim	1,05	2,00	6,99	2,51	2,51	3,01
Soave-BWR (1999) paràmetres originals	3,72	5,59	1,36	3,45	3,45	3,51
Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats	0,59	0,77	0,91	1,46	1,46	1,04
Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats	0,59	0,82	0,73	1,48	1,48	1,02

Taula 7.6.- Errors relatius (%) mitjans en valor absolut (%) per tots els fluids estudiats (Mitjana Global) de les equacions estudiades en aquest TFG (Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999)) tant per les seves versions originals com per l'optimització dels paràmetres per les cinc propietats de saturació, respecte a les dades del NIST.

Anteriorment, en els apartats 5 i 6 del TFG s'exposen els comportaments de predicció per les cinc propietats termodinàmiques d'alguns dels 23 fluids refrigerants purs escollits utilitzant les equacions d'estat Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999), així com per les seves versions originals i l'optimització dels paràmetres amb l'eina Solver per les mateixes. Encara que els resultats dels errors de predicció de les equacions depenen del fluid seleccionat es poden extreure les següents conclusions:

1. L'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) generalment dona uns resultats dispersos (no té una gran estabilitat en el resultat d'errors), aquest fenomen és donat sobretot perquè a temperatures baixes (volum de líquid saturat i volum de vapor saturat) i a temperatures properes a la crítica (en el cas de l'entalpia i l'entropia de vaporització) l'error augmenta respecte a la zona mitjana de temperatures.
Aquesta equació funciona amb major predicció per la propietat de la pressió de saturació i la menor predicció es produeix en el volum de vapor líquid (gairebé un 7%).
L'optimització del paràmetre F no té cap efecte significatiu en la capacitat de predicció de les propietats de saturació.

2. L'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original pateix una dispersió significativa en els resultats obtinguts d'errors. Això, és causa de l'augment de l'error en temperatures baixes (en el cas de la pressió de saturació, volum de vapor saturat i volum de líquid saturat) i l'augment de l'error a temperatures properes a la crítica (entalpia de vaporització i entropia de vaporització). L'optimització dels paràmetres estabilitza de manera significativa els resultats d'errors, millorant la capacitat de predicció de l'equació Soave-BWR (1999) respecte a l'original. En l'optimització dels paràmetres els errors obtinguts són més baixos en totes les propietats de saturació, la baixada més significativa respecte a l'original es dona en el cas del volum del vapor saturat, passant de l'error global d'un 5,6% en la versió original a un 0,8% en l'optimització. Els errors més baixos per la versió original es produeixen en el volum de líquid saturat, mentre que en el cas de l'optimització aquest és l'obtingut en la pressió de saturació. No hi ha diferència significativa entre els valors obtinguts per l'optimització de 7 paràmetres i els obtinguts per l'optimització de 8 paràmetres.
3. Entre les equacions Peng-Robinson i Soave-BWR en les seves versions originals, l'equació cúbica té un millor resultat de predicció global que la Soave-BWR.

Per la predicció de cada propietat termodinàmica de saturació dels refrigerants estudiats es té:

- Equació amb més capacitat de predicció per la pressió de saturació: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 7 i 8 paràmetres optimitzats, amb un error mitjà del 0,59%.
- Equació amb més capacitat de predicció pel volum de vapor saturat: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats, amb un error mitjà del 0,77%.
- Equació amb més capacitat de predicció pel volum de líquid saturat: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats, amb un error mitjà del 0,73%.
- Equació amb més capacitat de predicció per l'entalpia de vaporització: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats, amb un error mitjà del 1,46%.
- Equació amb més capacitat de predicció per l'entropia de vaporització: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats, amb un error mitjà del 1,46%.
- Equació amb menys capacitat de predicció per la pressió de saturació: Equació d'estat Soave-BWR (1999) original, amb un error mitjà del 3,72%.
- Equació amb menys capacitat de predicció pel volum de vapor saturat: Equació d'estat Soave-BWR (1999) original, amb un error mitjà del 5,59%.
- Equació amb menys capacitat de predicció pel volum de líquid saturat: Equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre "F" optimitzat, amb un error mitjà del 6,99%.
- Equació amb menys capacitat de predicció per l'entalpia de vaporització: Equació d'estat Soave-BWR (1999) original, amb un error mitjà del 3,45%.
- Equació amb menys capacitat de predicció per l'entropia de vaporització: Equació d'estat Soave-BWR (1999) original, error mitjà del 3,45%.

**8. ESTUDI DE LES EQUACIONS
D'ESTAT CÚBICA PENG-ROBINSON
(1976) I SOAVE-BWR (1999) EN
LA ZONA DEL LÍQUID SUB-
REFREDAT, VAPOR
SOBREESCALFAT, FASE GAS I
FLUID SUPERCRÍTIC**

8. ESTUDI DE LES EQUACIONS D'ESTAT CÚBICA PENG-ROBINSON (1976) I SOAVE-BWR (1999) EN LA ZONA DEL LÍQUID SUB-REFREDAT, VAPOR SOBREESCALFAT, FASE GAS I FLUID SUPERCRÍTIC

8.1. Introducció

En aquest capítol s'analitza el comportament de les equacions estudiades en aquest TFG, l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre F original i optimitzat; i l'equació d'estat Soave-BWR (1999) tant pels paràmetres originals com l'optimització de 7 i 8 paràmetres, pel cas de la predicció del volum específic dels fluids refrigerants en les diferents fases: líquida, vapor, gas i fluid supercrític.

S'ha realitzat el càlcul del volum específic pels 23 refrigerants purs escollits per a veure l'error de les diferents equacions d'estat estudiades a l'hora de realitzar prediccions del volum específic en les diferents fases (Líquida, Vapor, Gas i Fluid supercrític) respecte a les dades experimentals del NIST. Això també permetrà detectar si una determinada equació d'estat prediu incorrectament la fase d'un fluid fixada la pressió (P) i la temperatura (T).

Per a poder dur a terme aquest estudi s'han realitzat per a cada equació d'estat i per a cada fluid un full de càlcul MS-Excel. En el cas de l'equació cúbica d'estat Peng-Robinson (1976) s'ha emprat el full programat pel PFC d'en Carlos López [33]. Per aquest TFG s'ha programat un full de càlcul per l'equació de Soave-BWR (1999).

En cada full de càlcul MS-Excel, per a una equació d'estat donada, fixada la Temperatura (T) i la Pressió (P) d'un determinat fluid es calcula el volum específic i s'analitza la fase en la qual es troba el fluid.

S'exposen diferents exemples de fluids els resultats obtinguts amb el full de càlcul. Pel cas de l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) amb paràmetre F original i optimitzat s'exposen els resultats dels fluids R-143a i R-365mfc. I en el cas de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals i l'optimització de 7 paràmetres (es descarta l'exposició de l'exemple de fluid dels resultats amb l'optimització de 8 paràmetres, ja que els resultats són molt semblants que en el cas de l'optimització de 8 paràmetres, en l'apartat 8.3.3. s'exposen els resultats generals pels 23 fluids purs) dels resultats dels fluids R-245fa i RE-143a.

Procediment per a dur a terme l'estudi:

1. Per cadascun dels 23 fluids estudiats es va construir una primera taula amb 14 valors de la temperatura i 19 valors de la pressió (és a dir una taula amb 266 punts o caselles del volum específic) per tal de cobrir les diferents fases del fluid (Líquida, Vapor, Gas i Fluid Supercrític). Seguidament les dades experimentals del volum específic (cm^3/mol) per a cadascun dels punts es van cercar en el NIST (concretament per aquests càlculs en el Software REFPROP 9.1, on també s'indicava la fase en la qual es trobava el fluid en cada punt. Cal recalcar que segons aquest software no es fa distinció entre fase gas i fluid supercrític com s'ha fet en aquest treball, i si per un fluid $T > T_c$ el software considera que és simplement fluid supercrític.

Aquests valors s'introdueixen a una primera taula de dades P-v-T: *"Dades experimentals del volum específic v (cm^3/mol), segons NIST, fixada la pressió P(bars) i la temperatura T(K) del refrigerant"*.

Color	Significat
	Líquid
	Vapor
	Gas
	Supercrític

Figura 8.1.- Llegenda emprada en les taules en aquest apartat i utilitzades en els fulls de càlculs MS-Excel.

2. Per cadascun dels 23 fluids estudiats es va construir una segona taula amb els mateixos 14 valors de la temperatura i els mateixos 19 valors de la pressió que la corresponent taula primera de dades experimentals del volum específic per aquell fluid. En aquesta segona taula, les 266 caselles o punts del volum específic es van calcular per l'equació d'estat escollida. És en aquest moment on a part de calcular el volum específic, el full de càlcul MS-Excel selecciona la fase del fluid segons les prediccions de l'equació d'estat cúbica considerada. Tot això genera una segona taula de resultats que pel cas que es treballi amb l'equació d'estat de Peng-Robinson amb la funció "alpha" de Soave original se li assigna el nom de: *"Càlcul del volum específic v (cm^3/mol) per PR amb F original, fixada la pressió $P(\text{bars})$ i la temperatura $T(\text{K})$ del refrigerant"* i pel cas de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) se li assigna el nom de: *"Càlcul del volum específic v (cm^3/mol) per Soave-BWR (1999) amb Paràmetres Originals o Paràmetres optimitzats, fixada la pressió $P(\text{bars})$ i la temperatura $T(\text{K})$ del refrigerant"*.

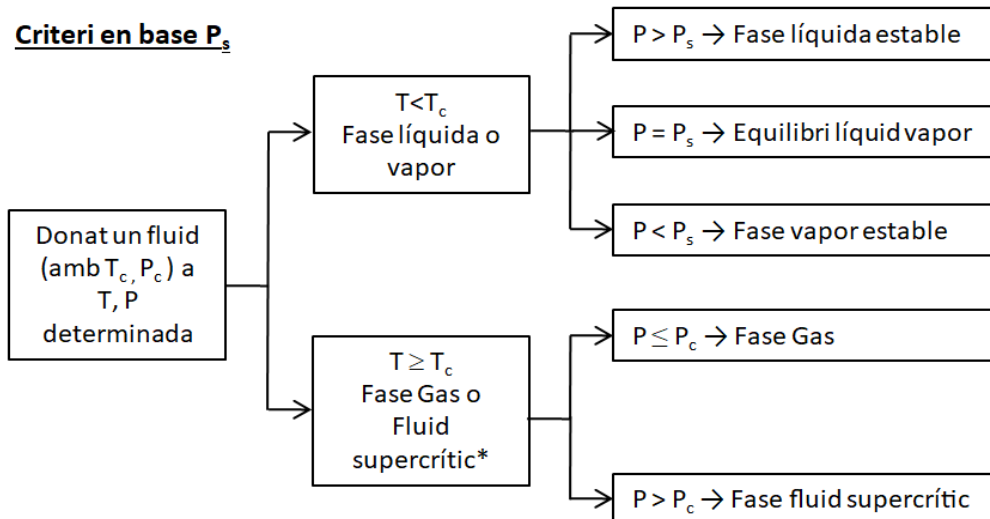
3. Per cadascun dels 23 fluids estudiats es va construir una tercera taula amb els mateixos 14 valors de la temperatura i els mateixos 19 valors de la pressió que les corresponents a les taules de dades experimentals del volum específic i de càlculs del volum específic amb l'equació d'estat. En aquesta tercera taula, les 266 caselles o punts corresponen als errors relatius (%) entre les dades experimentals del REFPROP 9.1 i les prediccions fetes amb l'equació d'estat. Tot això genera una tercera taula d'errors (%) que pel cas que es treballi amb l'equació d'estat de Peng-Robinson amb la funció "alpha" de Soave original se li assigna el nom de: *"Errors relatius (%) entre el volum específic v (cm^3/mol) del refrigerant experimental i el calculat per PR amb F original: $\% \text{ Error} = (v_{\text{EXP}} - v_{\text{PR}})/v_{\text{EXP}} \cdot 100$ "* en el cas de l'equació d'estat Soave-BWR(1999) *"Errors relatius (%) entre el volum específic v (cm^3/mol) experimental del refrigerant i el calculat per Soave-BWR (1999): $\% \text{ Error} = (v_{\text{EXP}} - v_{\text{SBWR}})/v_{\text{EXP}} \cdot 100$ "* per cada cas de l'equació (original i optimització dels paràmetres).

4. Finalment per a cadascun dels 23 fluids estudiats (seleccionada una equació d'estat) es genera una quarta taula on es calculen els errors relatius mitjans en valor absolut (%) per a cadascuna de les fases (Líquida, Vapor, Gas i Fluid Supercrític). Finalment es calcula l'error relatiu mitjà en valor absolut (%) corresponent a totes les fases en els càlculs realitzats per aquella equació d'estat.

8.2. Estudi de l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) amb paràmetre original i optimitzat en la zona del líquid sub-refredat, vapor sobreescalfat, fase gas i fluid supercrític

Per l'equació d'estat cúbica, a una determinada P i T , es presenten tres solucions reals en el factor de compressibilitat (Z) o en el volum específic (v) l'arrel positiva més petita correspon a la fase líquida i l'arrel positiva més gran correspon a la fase vapor. Per a saber quina d'aquestes dues fases és la fase estable. El criteri que s'ha aplicat per a determinar la fase estable ha estat que és aquella que té el valor

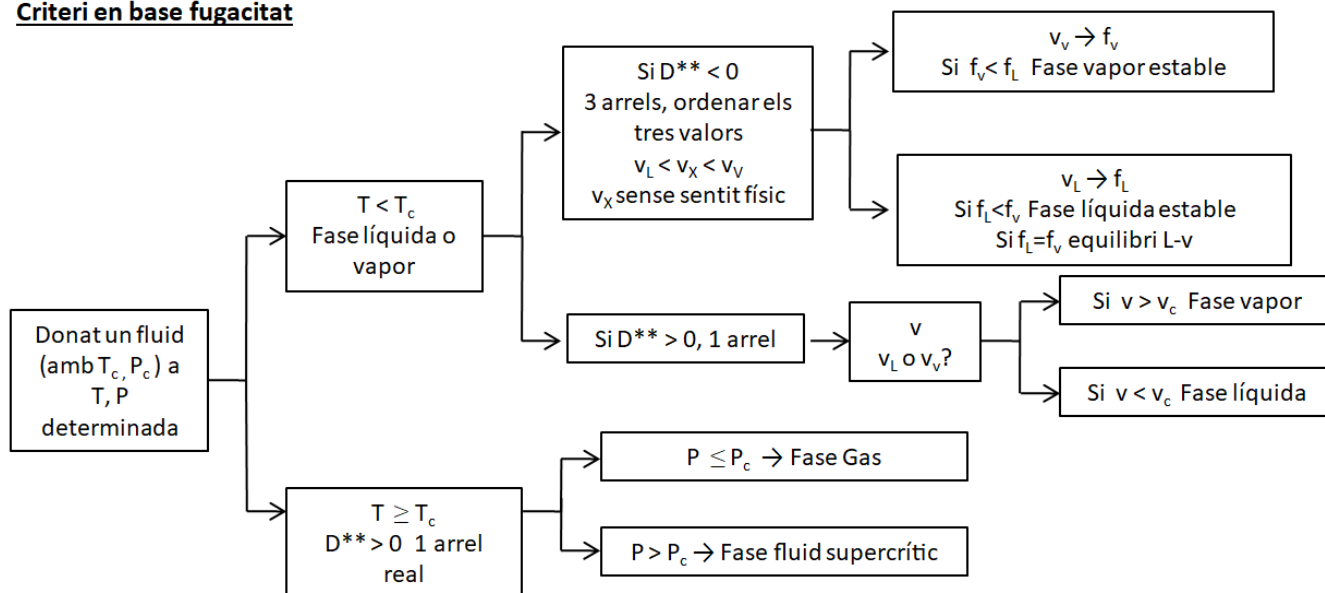
més baix de la fugacitat [2]. Directament relacionat amb això està la capacitat de la predicció de la pressió de saturació (P_s) de les equacions d'estat cúbiques. Si una equació d'estat, per un determinat fluid i una determinada temperatura (T) prediu la pressió de saturació amb un error considerable respecte al valor experimental pot causar que es realitzi una mala predicció de la fase en la qual es troba aquell fluid a unes condicions de P i T donades.



*En el cas de distingir entre fase gas i fluid supercrític. Alguns autors consideren que per $T \geq T_c$ és fase gas

Figura 8.2.- Esquema per identificar les fases en les equacions cúbiques en base a la pressió de saturació.

Criteri en base fugacitat



**Discriminant de la cúbica, segons les formules de Cardano de la solució de la cúbica

Figura 8.3.- Esquema per identificar les fases en les equacions cúbiques en base a la fugacitat.

8.2.1. Estudi del fluid R143a

En aquest apartat els càlculs es realitzen amb l'equació d'estat de Peng-Robinson amb el paràmetre F original pel fluid refrigerant R-143a

En les taules mostrades en aquest apartat es poden observar els resultats obtinguts pel cas del fluid R-143a del volum específic i els errors relatius de l'equació d'estat Peng-Robinson en la versió original respecte a les dades recollides pel REFPROP 9.1.

DADES EXPERIMENTALS - REFPROP 9.1		Dades experimentals del volum específic v (cm^3/mol), segons REFPROP 9.1 - DATA BASE 23, fixada la pressió P (bars) i la temperatura T (K) del refrigerant												
$T(K) \rightarrow$ $P(\text{bars}) \downarrow$	200	220	240	260	280	300	320	340	360	380	400	430	460	490
0,300	68,062	59988,45	65765,31	71463,94	77115,69	82738,57	88342,76	93934,26	99516,75	105092,60	110663,40	119012,46	127355,10	135692,96
0,600	68,059	29502,16	32503,84	35431,55	38312,81	41164,91	43998,08	46818,39	49629,58	52434,06	55233,45	59425,34	63610,79	67791,44
0,800	68,056	71,077	24186,60	26422,11	28611,21	30770,95	32911,56	35039,20	37157,64	39269,33	41375,90	44528,54	47674,70	50816,06
1,000	68,054	71,074	19194,81	21015,53	22789,68	24534,21	26259,43	27971,53	29674,38	31370,43	33061,33	35590,44	38113,04	40630,83
2,000	68,043	71,059	74,568	10194,55	11142,00	12057,92	12953,39	13835,10	14707,16	15572,18	16431,91	17714,10	18989,68	20260,38
4,000	68,021	71,028	74,524	4756,75	5304,49	5811,95	6295,67	6763,98	7221,72	7671,90	8116,49	8775,61	9427,89	10075,17
6,000	68,000	70,998	74,481	78,686	3342,35	3721,68	4071,74	4404,13	4724,85	5037,42	5344,03	5795,83	6240,55	6680,12
8,000	67,978	70,969	74,438	78,620	83,983	2668,66	2955,66	3221,88	3475,04	3719,35	3957,31	4305,73	4646,82	4982,62
10,000	67,956	70,939	74,395	78,555	83,872	2028,49	2282,13	2510,44	2723,97	2927,82	3124,88	3411,52	3690,54	3964,15
12,000	67,935	70,909	74,353	78,490	83,763	1591,89	1829,18	2034,20	2222,20	2399,53	2569,59	2815,25	3053,01	3285,20
15,000	67,903	70,865	74,290	78,395	83,602	90,927	1368,53	1554,54	1718,67	1870,30	2013,79	2218,80	2415,45	2606,31
20,000	67,849	70,792	74,187	78,238	83,342	90,407	881,86	1065,97	1211,08	1339,03	1456,95	1622,04	1777,90	1927,56
25,000	67,797	70,720	74,085	78,086	83,092	89,922	101,20	759,01	901,46	1017,99	1121,78	1263,71	1395,42	1520,51
35,000	67,692	70,579	73,885	77,790	82,616	89,037	98,893	124,09	530,60	645,29	736,49	853,88	958,66	1055,91
40,000	67,641	70,509	73,788	77,647	82,389	88,630	97,947	117,71	401,24	525,79	615,17	725,82	822,44	911,07
50,000	67,539	70,372	73,597	77,369	81,956	87,876	96,326	111,29	183,26	353,08	444,36	546,95	632,43	709,00
75,000	67,292	70,042	73,144	76,721	80,975	86,259	93,254	103,48	121,19	160,13	226,42	314,38	383,87	443,56
100,000	67,054	69,728	72,719	76,127	80,109	84,916	90,980	99,089	110,78	128,98	157,40	213,74	268,43	316,95
150,000	66,604	69,142	71,943	75,072	78,630	82,757	87,662	93,651	101,16	110,76	123,04	146,94	175,62	205,71

Taula 8.1.- Dades experimentals del volum específic (cm^3/mol), segons les dades experimentals extretes del REFPROP 9.1. Fixada una temperatura (T) i pressió (P) del fluid refrigerant R-143a.

CÀLCULS PR F Original		Càlcul del volum específic v (cm^3/mol) per PR amb F original, fixada la pressió P (bars) i la temperatura T (K) del refrigerant												
$T(K) \rightarrow$ $P(\text{bars}) \downarrow$	200	220	240	260	280	300	320	340	360	380	400	430	460	490
0,300	71,377	60294,65	65931,66	71551,96	77159,45	82756,92	88346,42	93929,47	99507,24	105080,65	110650,40	118999,38	127342,89	135682,01
0,600	71,373	29801,96	32669,72	35519,93	38356,84	41183,41	44001,82	46813,65	49620,12	52422,16	55220,51	59412,34	63598,66	67780,57
0,800	71,371	74,244	24352,48	26510,79	28655,44	30789,55	32915,36	35034,50	37148,22	39257,47	41363,01	44515,59	47662,62	50805,24
1,000	71,368	74,240	19360,96	21104,55	22834,12	24552,92	26263,27	27966,88	29665,00	31358,62	33048,49	35577,53	38101,01	40620,06
2,000	71,356	74,221	77,885	10286,09	11187,64	12077,19	12957,53	13830,64	14697,96	15560,57	16419,29	17701,45	18977,91	20249,86
4,000	71,331	74,184	77,826	4859,34	5353,63	5832,58	6300,44	6759,92	7212,90	7660,70	8104,32	8763,46	9416,64	10065,16
6,000	71,307	74,147	77,767	82,583	3397,25	3744,10	4077,21	4400,49	4716,41	5026,63	5332,32	5784,19	6229,81	6670,63
8,000	71,283	74,110	77,709	82,486	89,274	2693,49	2961,95	3218,67	3466,99	3708,98	3946,07	4294,60	4636,61	4973,64
10,000	71,259	74,074	77,652	82,389	89,093	2056,72	2289,38	2507,70	2716,31	2917,88	3114,11	3400,91	3680,87	3955,68
12,000	71,235	74,038	77,595	82,294	88,916	1625,21	1837,60	2031,95	2214,94	2390,03	2559,31	2805,17	3043,86	3277,25
15,000	71,199	73,984	77,510	82,154	88,657	98,867	1379,29	1553,09	1712,03	1861,47	2004,25	2209,52	2407,11	2599,13
20,000	71,140	73,895	77,372	81,926	88,241	97,947	900,29	1066,13	1205,54	1331,37	1448,69	1614,13	1770,92	1921,68
25,000	71,082	73,808	77,237	81,705	87,845	97,103	114,34	761,48	897,13	1011,61	1114,91	1257,24	1389,83	1515,92
35,000	70,968	73,638	76,976	81,282	87,103	95,598	110,004	152,26	529,56	642,01	732,76	850,46	955,92	1053,91
40,000	70,913	73,555	76,849	81,079	86,756	94,921	108,292	139,71	403,18	524,59	613,30	724,04	821,15	910,35
50,000	70,803	73,393	76,603	80,691	86,100	93,688	105,443	127,86	211,67	358,52	447,09	548,72	634,11	710,83
75,000	70,540	73,010	76,030	79,804	84,655	91,141	100,313	114,41	138,86	184,05	244,73	325,88	392,80	451,25
100,000	70,293	72,653	75,507	79,017	83,426	89,120	96,730	107,341	122,81	145,74	177,16	231,32	282,69	329,04
150,000	69,838	72,009	74,584	77,672	81,422	86,038	91,805	99,107	108,43	120,27	134,92	161,44	190,80	220,30

Taula 8.2.- Càlcul del volum específic (cm^3/mol) amb l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) amb F original. Fixada una temperatura (T) i pressió (P) del fluid refrigerant R-143a.

% Error (cm^3/mol) de PR vs. REFPROP		Errors relatius (%) entre el volum específic v (cm^3/mol) experimental del refrigerant i el calculat per PR amb F original: % Error = $((v_{\text{exp}} - v_{\text{PR}})/v_{\text{exp}}) \cdot 100$												
T(K)→ P (bars)↓	200	220	240	260	280	300	320	340	360	380	400	430	460	490
0,300	-4,870	-0,51	-0,25	-0,12	-0,06	-0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
0,600	-4,870	-1,02	-0,51	-0,25	-0,11	-0,04	-0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
0,800	-4,870	-4,456	-0,69	-0,34	-0,15	-0,06	-0,01	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
1,000	-4,870	-4,455	-0,87	-0,42	-0,19	-0,08	-0,01	0,02	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03
2,000	-4,868	-4,451	-4,448	-0,90	-0,41	-0,16	-0,03	0,03	0,06	0,07	0,08	0,07	0,06	0,05
4,000	-4,866	-4,443	-4,430	-2,16	-0,93	-0,36	-0,08	0,06	0,12	0,15	0,15	0,14	0,12	0,10
6,000	-4,864	-4,435	-4,412	-4,954	-1,64	-0,60	-0,13	0,08	0,18	0,21	0,22	0,20	0,17	0,14
8,000	-4,862	-4,427	-4,394	-4,917	-6,300	-0,93	-0,21	0,10	0,23	0,28	0,28	0,26	0,22	0,18
10,000	-4,860	-4,419	-4,377	-4,882	-6,225	-1,39	-0,32	0,11	0,28	0,34	0,34	0,31	0,26	0,21
12,000	-4,858	-4,412	-4,360	-4,847	-6,152	-2,09	-0,46	0,11	0,33	0,40	0,40	0,36	0,30	0,24
15,000	-4,855	-4,401	-4,335	-4,795	-6,046	-8,732	-0,79	0,09	0,39	0,47	0,47	0,42	0,35	0,28
20,000	-4,850	-4,383	-4,294	-4,713	-5,878	-8,340	-2,09	-0,02	0,46	0,57	0,57	0,49	0,39	0,31
25,000	-4,846	-4,366	-4,255	-4,635	-5,721	-7,986	-12,99	-0,33	0,48	0,63	0,61	0,51	0,40	0,30
35,000	-4,840	-4,335	-4,183	-4,489	-5,432	-7,369	-11,236	-22,70	0,20	0,51	0,51	0,40	0,29	0,19
40,000	-4,837	-4,320	-4,149	-4,421	-5,300	-7,097	-10,562	-18,69	-0,48	0,23	0,30	0,25	0,16	0,08
50,000	-4,832	-4,293	-4,084	-4,293	-5,056	-6,614	-9,464	-14,89	-15,50	-1,54	-0,61	-0,32	-0,26	-0,26
75,000	-4,828	-4,237	-3,946	-4,019	-4,545	-5,660	-7,570	-10,56	-14,57	-14,94	-8,09	-3,66	-2,33	-1,73
100,000	-4,831	-4,195	-3,834	-3,795	-4,141	-4,951	-6,320	-8,328	-10,86	-13,00	-12,55	-8,23	-5,31	-3,82
150,000	-4,856	-4,146	-3,672	-3,463	-3,551	-3,965	-4,726	-5,826	-7,18	-8,59	-9,65	-9,87	-8,64	-7,10

Taula 8.3.- Errors relatius (%) entre el volum específic (cm^3/mol) experimentals extrets del REFPROP 9.1 i el calculat amb l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) amb F original del fluid refrigerant R-143a.

κ (PR _{original})	0,759469	Errors relatius mitjants en valor absolut Líquid (%)	5,68
		Errors relatius mitjants en valor absolut Vapor (%)	0,41
		Errors relatius mitjants en valor absolut Gas (%)	0,22
		Err. relat. mitjants en valor absolut Supercrític (%)	5,67
		Errors relatius mitjants en valor absolut TOTAL (%)	2,89

κ _{optim} PFC	0,759984	Errors relatius mitjants en valor absolut Líquid (%)	5,68
		Errors relatius mitjants en valor absolut Vapor (%)	0,41
		Errors relatius mitjants en valor absolut Gas (%)	0,22
		Err. relat. mitjants en valor absolut Supercrític (%)	5,68
		Errors relatius mitjants en valor absolut TOTAL (%)	2,88

Taula 8.4.- Taula resum dels errors relatius mitjans en valor absolut (%) en les diferents fases (líquid, vapor, gas i fluid supercrític) realitzant els càlculs amb l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) amb F original i F optimitzada del fluid refrigerant R-143a.

Analitzant els resultats exposats en les taules anteriors s'observa:

- No hi ha cap canvi significatiu en la capacitat de predicció de les fases respecte a l'equació cúbica Peng-Robinson (1976) amb F original i F optimitzada, ja que l'error en totes les fases és pràcticament el mateix.
- La capacitat de predicció més precisa es dona en la fase gas, metre que en la que menys és en la fase líquida (5,7%) i el fluid supercrític (5,7 %).

8.2.2. Estudi del fluid R365mfc

En aquest apartat els càlculs es realitzen amb l'equació d'estat de Peng-Robinson amb el paràmetre F optimitzat pel fluid refrigerant R-365mfc.

DADES EXPERIMENTALS - REFPROP 9.1			Dades experimentals del volum específic v (cm^3/mol), segons REFPROP 9.1 - DATA BASE 23, fixada la pressió P (bars) i la temperatura T (K) del refrigerant											
$T(K) \rightarrow$ $P(\text{bars}) \downarrow$	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440	455	470	490	510
0,200	110,88	114866,35	123460,84	131982,77	140458,43	148899,55	157313,18	165705,45	174082,00	182447,52	188716,55	194982,35	203332,95	211680,17
0,500	110,87	114,34	48598,14	52144,73	55639,38	59096,33	62523,94	65929,12	69317,95	72695,38	75223,19	77747,69	81109,80	84468,48
0,800	110,87	114,33	118,17	32169,73	34425,52	36640,09	38823,33	40982,98	43125,63	45256,50	46849,23	48438,56	50553,71	52665,35
1,000	110,87	114,33	118,16	25503,93	27349,94	29152,14	30921,60	32666,67	34394,27	36109,82	37390,96	38668,65	40368,21	42064,22
2,000	110,85	114,31	118,14	122,45	13169,53	14159,56	15108,31	16028,07	16927,82	17814,08	18472,70	19127,56	19996,37	20861,42
4,000	110,82	114,27	118,09	122,39	127,33	6610,78	7172,56	7691,82	8184,34	8659,82	9009,00	9353,73	9808,33	10258,66
6,000	110,79	114,24	118,04	122,32	127,24	133,09	4492,33	4894,31	5259,11	5601,98	5849,98	6092,66	6410,35	6723,20
8,000	110,76	114,20	118,00	122,26	127,16	132,96	140,18	3476,48	3786,49	4067,43	4266,70	4459,56	4709,82	4954,57
10,000	110,74	114,16	117,95	122,19	127,07	132,84	139,98	2603,54	2892,62	3141,33	3313,30	3477,46	3688,22	3892,67
12,000	110,71	114,13	117,90	122,13	126,98	132,71	139,78	149,15	2285,15	2518,49	2674,40	2820,66	3006,03	3184,14
15,000	110,66	114,07	117,83	122,04	126,85	132,53	139,49	148,64	1650,29	1884,94	2029,49	2160,33	2322,06	2474,76
20,000	110,59	113,98	117,71	121,88	126,64	132,22	139,03	147,84	160,65	1214,96	1367,76	1491,25	1634,22	1763,76
25,000	110,52	113,90	117,60	121,73	126,44	131,93	138,58	147,09	159,10	180,81	939,87	1077,39	1217,15	1335,81
32,000	110,43	113,77	117,44	121,52	126,15	131,53	137,98	146,12	157,22	175,12	207,10	683,05	845,17	960,27
40,000	110,32	113,63	117,26	121,29	125,84	131,09	137,34	145,09	155,36	170,66	190,63	260,68	567,58	692,04
50,000	110,18	113,46	117,05	121,01	125,46	130,57	136,59	143,93	153,37	166,55	181,39	206,93	326,21	479,12
75,000	109,85	113,05	116,52	120,33	124,57	129,36	134,89	141,43	149,42	159,60	169,46	182,37	207,90	252,06
100,000	109,53	112,66	116,03	119,70	123,75	128,28	133,42	139,36	146,38	154,89	162,62	171,94	187,84	209,59
150,000	108,93	111,91	115,10	118,54	122,28	126,38	130,93	136,03	141,81	148,44	154,10	160,47	170,31	182,02

Taula 8.5.- Dades experimentals del volum específic (cm^3/mol), segons les dades experimentals extretes del REFPROP 9.1. Fixada una temperatura (T) i pressió (P) del fluid refrigerant R-365mfc.

CÀLCULS PR F òptim			Càlcul del volum específic v (cm^3/mol) per PR amb F òptim, fixada la pressió P (bars) i la temperatura T (K) del refrigerant											
$T(K) \rightarrow$ $P(\text{bars}) \downarrow$	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440	455	470	490	510
0,200	110,88	114866,35	123460,84	131982,77	140458,43	148899,55	157313,18	165705,45	174082,00	182447,52	188716,55	194982,35	203332,95	211680,17
0,500	110,87	114,34	48598,14	52144,73	55639,38	59096,33	62523,94	65929,12	69317,95	72695,38	75223,19	77747,69	81109,80	84468,48
0,800	110,87	114,33	118,17	32169,73	34425,52	36640,09	38823,33	40982,98	43125,63	45256,50	46849,23	48438,56	50553,71	52665,35
1,000	110,87	114,33	118,16	25503,93	27349,94	29152,14	30921,60	32666,67	34394,27	36109,82	37390,96	38668,65	40368,21	42064,22
2,000	110,85	114,31	118,14	122,45	13169,53	14159,56	15108,31	16028,07	16927,82	17814,08	18472,70	19127,56	19996,37	20861,42
4,000	110,82	114,27	118,09	122,39	127,33	6610,78	7172,56	7691,82	8184,34	8659,82	9009,00	9353,73	9808,33	10258,66
6,000	110,79	114,24	118,04	122,32	127,24	133,09	4492,33	4894,31	5259,11	5601,98	5849,98	6092,66	6410,35	6723,20
8,000	110,76	114,20	118,00	122,26	127,16	132,96	140,18	3476,48	3786,49	4067,43	4266,70	4459,56	4709,82	4954,57
10,000	110,74	114,16	117,95	122,19	127,07	132,84	139,98	2603,54	2892,62	3141,33	3313,30	3477,46	3688,22	3892,67
12,000	110,71	114,13	117,90	122,13	126,98	132,71	139,78	149,15	2285,15	2518,49	2674,40	2820,66	3006,03	3184,14
15,000	110,66	114,07	117,83	122,04	126,85	132,53	139,49	148,64	1650,29	1884,94	2029,49	2160,33	2322,06	2474,76
20,000	110,59	113,98	117,71	121,88	126,64	132,22	139,03	147,84	160,65	1214,96	1367,76	1491,25	1634,22	1763,76
25,000	110,52	113,90	117,60	121,73	126,44	131,93	138,58	147,09	159,10	180,81	939,87	1077,39	1217,15	1335,81
32,000	110,43	113,77	117,44	121,52	126,15	131,53	137,98	146,12	157,22	175,12	207,10	683,05	845,17	960,27
40,000	110,32	113,63	117,26	121,29	125,84	131,09	137,34	145,09	155,36	170,66	190,63	260,68	567,58	692,04
50,000	110,18	113,46	117,05	121,01	125,46	130,57	136,59	143,93	153,37	166,55	181,39	206,93	326,21	479,12
75,000	109,85	113,05	116,52	120,33	124,57	129,36	134,89	141,43	149,42	159,60	169,46	182,37	207,90	252,06
100,000	109,53	112,66	116,03	119,70	123,75	128,28	133,42	139,36	146,38	154,89	162,62	171,94	187,84	209,59
150,000	108,93	111,91	115,10	118,54	122,28	126,38	130,93	136,03	141,81	148,44	154,10	160,47	170,31	182,02

Taula 8.6.- Càlcul del volum específic (cm^3/mol) amb l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) amb F optimitzada. Fixada una temperatura (T) i pressió (P) del fluid refrigerant R-365mfc.

% Error (cm^3/mol) de PR vs. REFPROP			Errors relatius (%) entre el volum específic v (cm^3/mol) experimental del refrigerant i el calculat per PR F òptim: % Error = $[(v_{\text{exp}} - v_{\text{PR}}) / v_{\text{exp}}] \cdot 100$											
$T(K) \rightarrow$ $P(\text{bars}) \downarrow$	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440	455	470	490	510
0,200	3,56	-0,30	-0,16	-0,09	-0,04	-0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
0,500	3,56	3,98	-0,46	-0,24	-0,10	-0,03	0,01	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01
0,800	3,56	3,98	4,21	-0,42	-0,18	-0,05	0,02	0,05	0,05	0,05	0,04	0,03	0,02	0,01
1,000	3,56	3,98	4,21	-0,56	-0,25	-0,07	0,02	0,06	0,07	0,06	0,05	0,04	0,03	0,02
2,000	3,56	3,99	4,22	4,21	-0,70	-0,22	0,01	0,11	0,13	0,12	0,10	0,08	0,05	0,03
4,000	3,57	3,99	4,23	4,23	3,94	-0,94	-0,16	0,16	0,25	0,24	0,20	0,16	0,11	0,07
6,000	3,57	4,00	4,24	4,25	3,97	3,29	-0,65	0,11	0,34	0,36	0,31	0,25	0,17	0,10
8,000	3,57	4,01	4,25	4,27	4,00	3,34	2,09	-0,10	0,40	0,47	0,42	0,34	0,23	0,13
10,000	3,58	4,02	4,27	4,29	4,03	3,39	2,18	-0,65	0,40	0,59	0,54	0,44	0,29	0,16
12,000	3,58	4,02	4,28	4,31	4,06	3,44	2,27	0,16	0,28	0,69	0,66	0,54	0,36	0,20
15,000	3,59	4,03	4,29	4,34	4,11	3,51	2,39	0,40	-0,41	0,80	0,86	0,72	0,48	0,25
20,000	3,59	4,05	4,32	4,38	4,18	3,63	2,59	0,77	-2,58	0,58	1,22	1,11	0,73	0,38
25,000	3,60	4,06	4,35	4,43	4,25	3,74	2,78	1,11	-1,85	-8,36	1,55	1,67	1,12	0,57
32,000	3,61	4,08	4,38	4,48	4,34	3,89	3,02	1,53	-0,99	-5,77	-14,87	3,16	2,05	1,05
40,000	3,62	4,10	4,42	4,55	4,44	4,04	3,27	1,96	-0,19	-3,87	-8,81	-14,04	3,73	1,98
50,000	3,63	4,13	4,47	4,62	4,55	4,22	3,55	2,42	0,63	-2,22	-5,48	-10,07	-3,14	2,68
75,000	3,66	4,18	4,56	4,78	4,81	4,61	4,15	3,35	2,14	0,38	-1,36	-3,47	-6,26	-5,99
100,000	3,67	4,23	4,65	4,91	5,01	4,92	4,62	4,05	3,19	1,99	0,85	-0,47	-2,32	-3,65
150,000	3,69	4,29	4,77	5,12	5,33	5,40	5,31	5,04	4,59	3,96	3,36	2,69	1,72	0,80

Taula 8.7.- Errors relatius (%) entre el volum específic (cm^3/mol) experimental extretes del REFPROP 9.1 i el calculat amb l'equació d'estat Peng-Robinson (1976) amb F original del fluid refrigerant R-365mfc.

κ (PR _{original})	0,918311	Errors relatius mitjants en valor absolut Líquid (%)	3,82
		Errors relatius mitjants en valor absolut Vapor (%)	0,28
		Errors relatius mitjants en valor absolut Gas (%)	0,41
		Err. relat. mitjants en valor absolut Supercrític (%)	4,20
		Errors relatius mitjants en valor absolut TOTAL (%)	2,37

κ _{optim} PFC	0,919263	Errors relatius mitjants en valor absolut Líquid (%)	3,83
		Errors relatius mitjants en valor absolut Vapor (%)	0,28
		Errors relatius mitjants en valor absolut Gas (%)	0,41
		Err. relat. mitjants en valor absolut Supercrític (%)	4,20
		Errors relatius mitjants en valor absolut TOTAL (%)	2,37

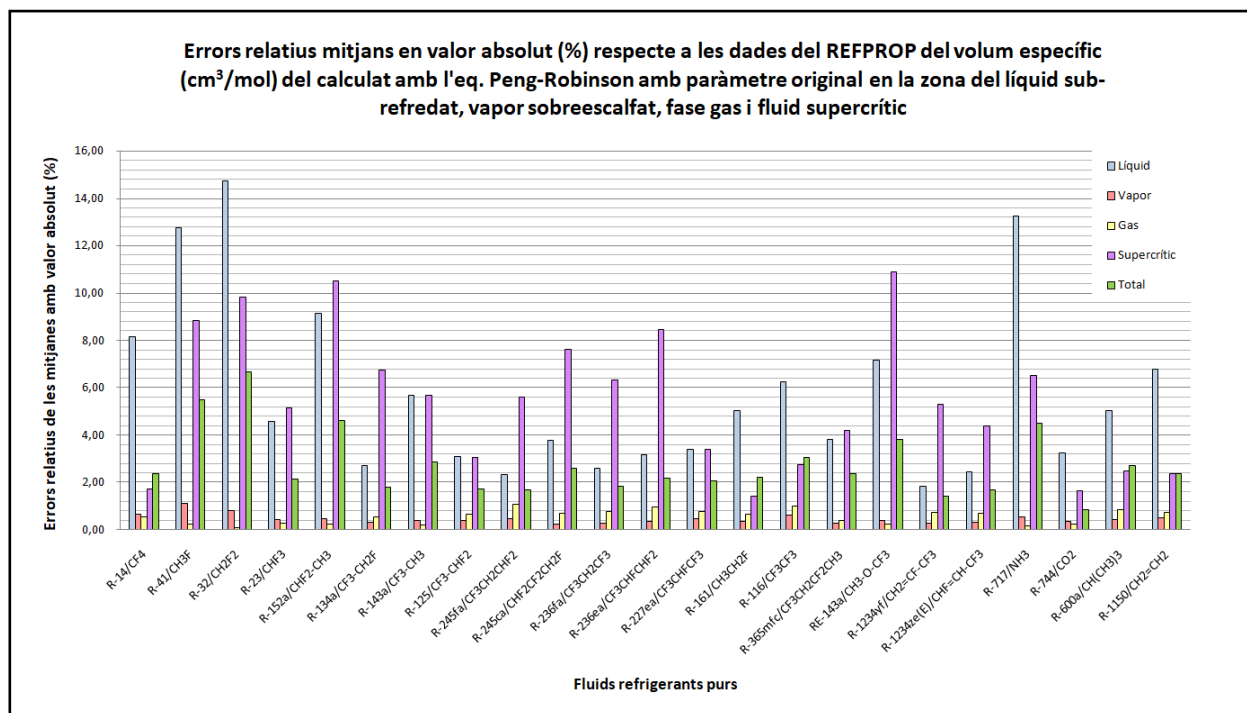
Taula 8.8.- Taula resum dels errors relatius mitjants en valor absolut (%) en les diferents fases (líquid, vapor, gas i fluid supercrític) realitzant els càlculs amb l'equació d'estat PR (1976) amb F original i F optimitzada del fluid refrigerant R-365mfc.

Analtzant els resultats exposats en les taules anteriors s'observa:

- No hi ha cap canvi significatiu en la capacitat de predicció respecte a l'equació cúbica Peng-Robinson (1976) amb F original i F optimitzada, ja que l'error en totes les fases és el mateix.
- La capacitat de predicció més precisa és en la fase vapor, metre que en on es produeix un error més elevat és en el fluid supercrític (4,20 %).

8.2.3. Taules dels resultats en la zona de líquid sub-refredat, vapor sobreescalfat, fase gas i fluid supercrític dels fluids estudiats per l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre original i optimitzat

En aquest apartat s'exposen els resultats dels errors mitjants en valor absolut respecte a les dades del REFPROP 9.1 del volum específic amb l'equació Peng-Robinson amb el paràmetre F original i el paràmetre F optimitzat de 23 refrigerants, per la predicció de les diferents fases (líquida, vapor, gas i fluid supercrític). Així com les taules amb els valors dels errors per cadascun dels fluids estudiats.



Gràfica 8.1.-Errors relatius mitjants en valor absolut (%) per l'equació d'estat de PR (1976) en predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació PR (1976) amb el paràmetre F original respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.

En el diagrama de barres de la Gràfica 8.1. s'observa que en la majoria dels fluids l'error major de predicció és el de la fase líquida i el fluid supercrític. I la major capacitat de predicció s'observa en la fase vapor.

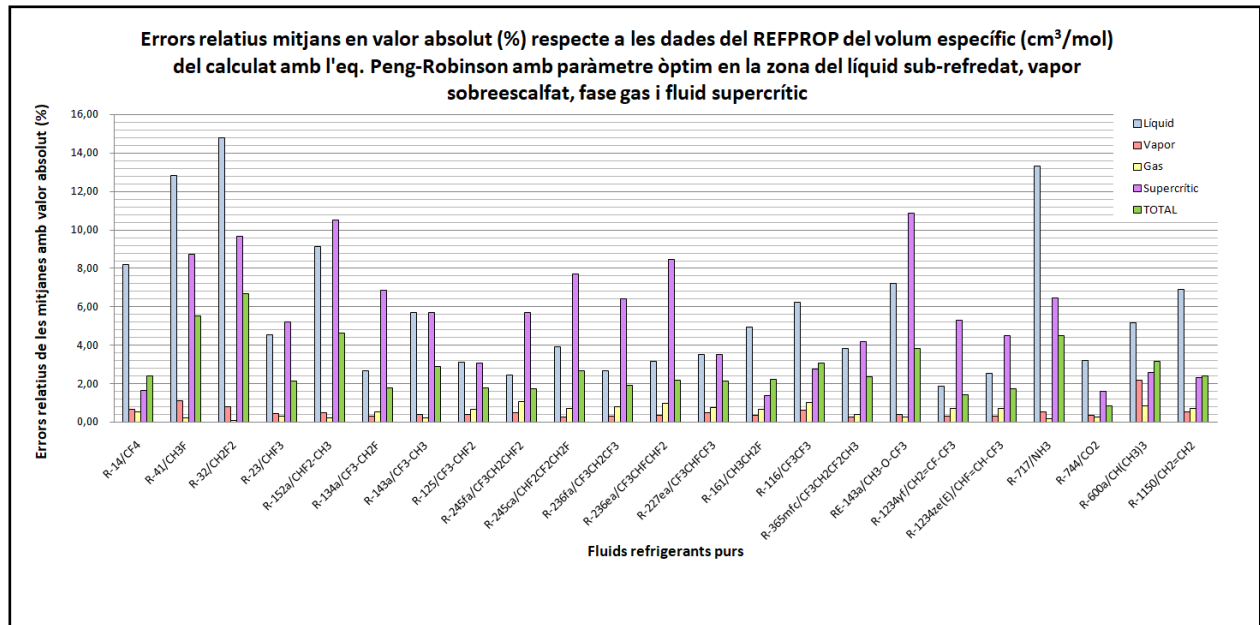
En la Taula 8.9. es mostren els valors dels errors relatius mitjans per totes les fases i la mitjana (total) aritmètica de l'error total en les fases pels 23 refrigerants purs per l'equació de Peng-Robinson (1976) amb paràmetre F original. En el cas del fluid R-125 i RE-143a no s'han predit totes les fases de totes les dades correctament, ja que s'ha descartat un resultat en cadascuna.

Nº	Substància	Errors relatius mitjans en valor absolut (%)				
		Líquid	Vapor	Gas	Supercrític	TOTAL
1	R-14/CF ₄	8,13	0,68	0,54	1,72	2,38
2	R-41/CH ₃ F	12,77	1,11	0,23	8,83	5,50
3	R-32/CH ₂ F ₂	14,72	0,80	0,10	9,81	6,67
4	R-23/CHF ₃	4,57	0,42	0,29	5,16	2,15
5	R-152a/CHF ₂ -CH ₃	9,16	0,47	0,23	10,52	4,62
6	R-134a/CF ₃ -CH ₂ F	2,73	0,31	0,55	6,75	1,82
7	R-143a/CF ₃ -CH ₃	5,68	0,41	0,22	5,67	2,89
8	R-125/CF ₃ -CHF ₂	³ 3,08	0,40	0,66	3,05	1,74
9	R-245fa/CF ₃ CH ₂ CHF ₂	2,34	0,47	1,08	5,59	1,70
10	R-245ca/CHF ₂ CF ₂ CH ₂ F	3,77	0,26	0,71	7,61	2,60
11	R-236fa/CF ₃ CH ₂ CF ₃	2,61	0,29	0,78	6,34	1,85
12	R-236ea/CF ₃ CHFCHF ₂	3,15	0,37	0,96	8,44	2,17
13	R-227ea/CF ₃ CHF ₂ CF ₃	3,41	0,46	0,77	3,42	2,07
14	R-161/CH ₃ CH ₂ F	5,03	0,35	0,67	1,42	2,24
15	R-116/CF ₃ CF ₃	6,26	0,64	1,02	2,74	3,05
16	R-365mfc/CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	3,82	0,28	0,41	4,20	2,37
17	RE-143a/CH ₃ -O-CF ₃	⁴ 7,18	0,38	0,25	10,88	3,83
18	R-1234yf/CH ₂ =CF-CF ₃	1,86	0,30	0,72	5,32	1,43
19	R-1234ze(E)/CHF=CH-CF ₃	2,45	0,32	0,71	4,40	1,70
20	R-717/NH ₃	13,26	0,53	0,18	6,52	4,49
21	R-744/CO ₂	3,24	0,36	0,26	1,65	0,85
22	R-600a/CH(CH ₃) ₃	5,03	0,45	0,85	2,48	2,73
23	R-1150/CH ₂ =CH ₂	6,78	0,53	0,72	2,37	2,36
Mitjana Global		5,70	0,46	0,56	5,43	2,75

Taula 8.9.-Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Peng-Robinson (1976) a l'hora de predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre original respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.

³ Descartat el punt T:240K i P:2 bars, ja que segons els càlculs teòrics dona a la zona líquida i els experimentals el situen a la zona vapor.

⁴ Descartat el punt T:310 i P:8bars, ja que en els resultats experimentals està situat en la zona vapor i en canvi en els resultats teòrics és a la zona líquida.



Gràfica 8.2.-Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Peng-Robinson (1976) a l'hora de predir les fases dels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre F optimitzat respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.

En el diagrama de barres de la Gràfica 8.2. s'observa que en la majoria dels fluids l'error major de predicció és el de la fase líquida i el fluid supercrític. I la major capacitat de predicció es troba en la fase vapor.

En la Taula 8.10. es mostren els valors dels errors relatius mitjans per totes les fases i la mitjana (total) aritmètica de l'error total en les fases dels 23 refrigerants purs per l'equació de Peng-Robinson (1976) amb paràmetre F optimitzat. En el cas del fluid R-125 no s'han predit totes les fases de totes les dades correctament, ja que s'ha descartat un resultat, perquè els resultats teòrics el situen en una fase diferent a l'experimental.

Nº	Substància	Errors relatius mitjans en valor absolut (%)				
		Líquid	Vapor	Gas	Supercrític	TOTAL
1	R-14/CF ₄	8,19	0,68	0,53	1,65	2,38
2	R-41/CH ₃ F	12,84	1,11	0,22	8,72	5,51
3	R-32/CH ₂ F ₂	14,80	0,81	0,10	9,68	6,69
4	R-23/CHF ₃	4,54	0,42	0,29	5,20	2,14
5	R-152a/CHF ₂ -CH ₃	9,15	0,47	0,23	10,52	4,62
6	R-134a/CF ₃ -CH ₂ F	2,67	0,31	0,54	6,84	1,80
7	R-143a/CF ₃ -CH ₃	5,68	0,41	0,22	5,68	2,88
8	R-125/CF ₃ -CHF ₂	⁵ 3,10	0,40	0,65	3,08	1,76
9	R-245fa/CF ₃ CH ₂ CHF ₂	2,43	0,48	1,07	5,69	1,75
10	R-245ca/CHF ₂ CF ₂ CH ₂ F	3,91	0,26	0,71	7,70	2,69
11	R-236fa/CF ₃ CH ₂ CF ₃	2,68	0,29	0,78	6,40	1,89
12	R-236ea/CF ₃ CHFCHF ₂	3,16	0,37	0,96	8,45	2,18
13	R-227ea/CF ₃ CHF ₂ CF ₃	3,53	0,47	0,75	3,51	2,12
14	R-161/CH ₃ CH ₂ F	4,95	0,34	0,66	1,38	2,20
15	R-116/CF ₃ CF ₃	6,25	0,64	1,02	2,74	3,05
16	R-365mfc/CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	3,83	0,28	0,41	4,20	2,37
17	RE-143a/CH ₃ -O-CF ₃	7,20	0,41	0,26	10,85	3,84
18	R-1234yf/CH ₂ =CF-CF ₃	1,86	0,30	0,72	5,31	1,43
19	R-1234ze(E)/CHF=CH-CF ₃	2,51	0,33	0,69	4,48	1,74
20	R-717/NH ₃	13,30	0,54	0,18	6,47	4,51
21	R-744/CO ₂	3,19	0,36	0,27	1,60	0,84
22	R-600a/CH(CH ₃) ₃	5,16	2,18	0,83	2,57	3,15
23	R-1150/CH ₂ =CH ₂	6,88	0,54	0,70	2,32	2,38
Mitjana Global		5,85	0,54	0,56	5,44	2,78

Taula 8.10.-Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat de Peng-Robinson (1976) a l'hora de predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre F optimitzat respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.

8.3. Estudi de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals i optimitzats en la zona del líquid sub-refredat, vapor sobreescalfat, fase gas i fluid supercrític

Per l'equació d'estat Soave-BWR (1999), a una determinada P i T, les fases s'identifiquen a partir del càlcul del valor adimensional Ψ , aquest s'acota en un rang de 0 a 16, si la temperatura és menor a la temperatura crítica es realitza el càlcul de $P_{\text{màx}}$ (vapor) i $P_{\text{mín}}$ (líquid) i es calcula el valor de Ψ , si es compleix que $P_{\text{mín}} < P < P_{\text{màx}}$, s'analitza el valor i s'identifica si és fase líquida o fase vapor, a partir de Ψ es calcula el coeficient de fugacitat. En el cas que la temperatura sigui major a la temperatura crítica, es comprova si la pressió és major a la pressió crítica en aquest punt es troba la solució en fase gas o fluid supercrític. En la Figura 8.4. es mostra l'esquema emprat per l'identificació de les fases.

⁵ Descartat el punt T:240K i P:2 bars, ja que segons els càlculs teòrics dona a la zona líquida i els experimentals la situen a la zona vapor.

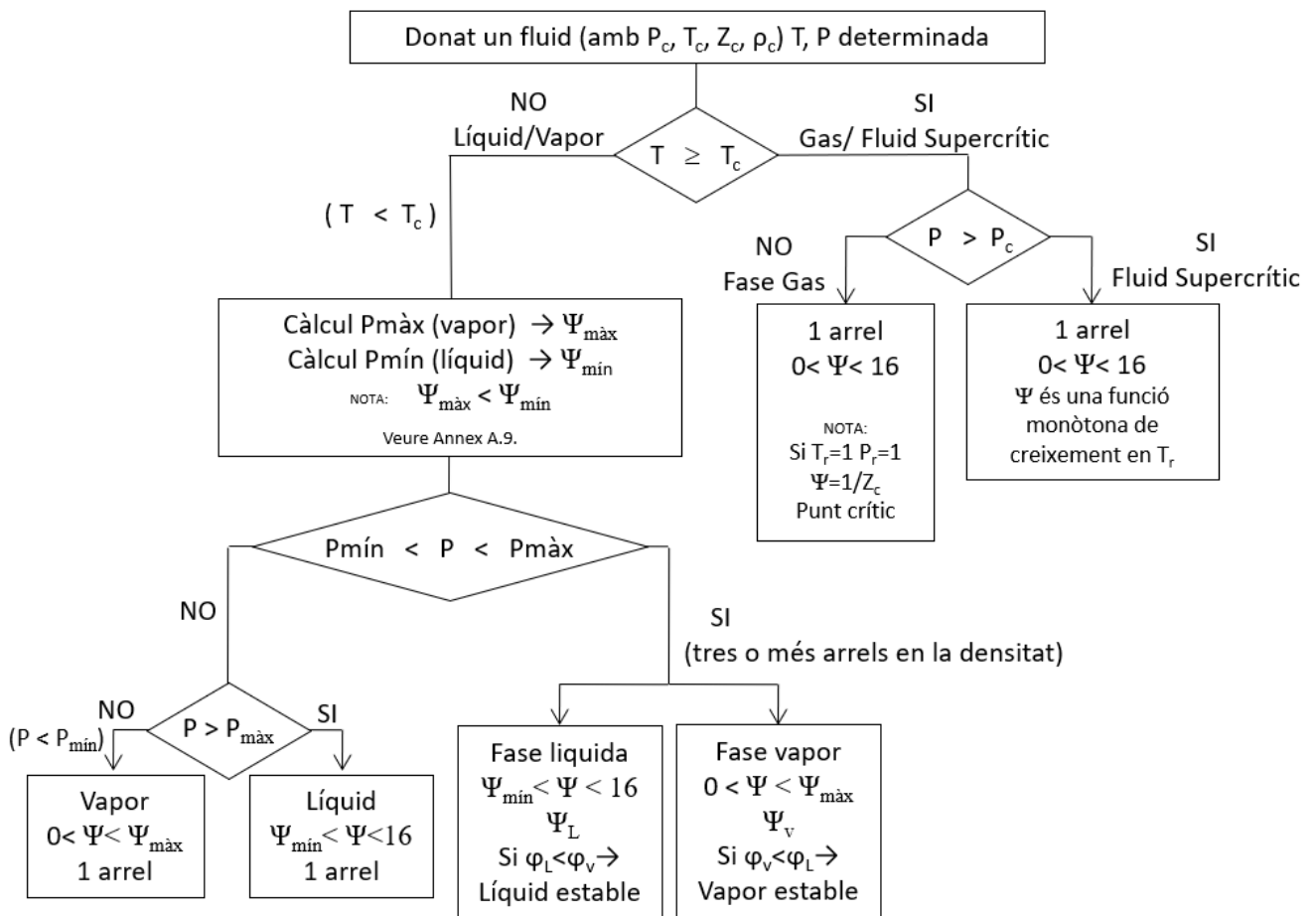


Figura 8.4.- Esquema per identificar les fases en l'equació d'estat Soave-BWR(1999).

8.3.1. Estudi del fluid R245fa

En aquest apartat els càlculs es realitzen amb l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb els paràmetres originals pel fluid refrigerant R-245fa.

DADES EXPERIMENTALS - REFPROP 9.1			Dades experimentals del volum específic v (cm ³ /mol), segons REFPROP 9.1 - DATA BASE 23, fixada la pressió P(bars) i la temperatura T(K) del refrigerant											
T(K)→ P(bars)↓	240	260	280	300	320	340	355	370	385	410	420	430	440	450
0,150	90,250	142427,60	153964,20	165337,11	176616,39	187839,04	196231,70	204609,71	212976,79	226904,35	232470,73	238035,01	243597,48	249158,38
0,300	90,248	93,296	76348,19	82185,31	87924,83	93606,10	97842,21	102063,44	106273,58	113272,74	116067,71	118860,58	121651,62	124441,08
0,600	90,245	93,292	37517,08	40598,23	43573,06	46486,14	48645,05	50788,59	52920,74	56456,19	57865,59	59272,85	60678,27	62082,08
0,800	90,243	93,289	96,680	30194,89	32481,64	34704,17	36344,39	37968,90	39581,83	42251,63	43314,71	44375,64	45434,69	46492,13
1,000	90,241	93,286	96,677	23948,40	25824,48	27633,66	28963,10	30276,46	31578,02	33728,62	34583,96	35437,12	36288,40	37138,04
2,000	90,231	93,273	96,659	100,51	12491,04	13482,12	14193,40	14886,63	15566,88	16680,51	17120,75	17558,69	17994,66	18428,92
4,000	90,210	93,246	96,624	100,46	104,96	6375,12	6788,31	7177,99	7551,71	8150,89	8384,63	8615,79	8844,78	9071,89
6,000	90,190	93,220	96,588	100,42	104,89	110,32	4297,32	4593,90	4870,18	5302,25	5468,22	5631,30	5791,96	5950,57
8,000	90,169	93,193	96,553	100,37	104,82	110,22	3028,20	3287,98	3520,58	3873,31	4006,38	4136,16	4263,24	4388,05
10,000	90,149	93,167	96,518	100,32	104,75	110,11	115,08	2489,55	2702,09	3011,72	3126,00	3236,52	3343,99	3448,93
12,000	90,128	93,140	96,483	100,27	104,68	110,01	114,93	121,14	2147,11	2433,25	2536,01	2634,40	2729,32	2821,42
15,000	90,098	93,101	96,431	100,20	104,58	109,86	114,71	120,80	1571,87	1847,34	1940,60	2028,24	2111,58	2191,55
20,000	90,048	93,036	96,345	100,08	104,42	109,61	114,36	120,25	128,12	1240,23	1331,01	1412,09	1486,58	1556,28
25,000	89,998	92,971	96,260	99,970	104,26	109,38	114,02	119,73	127,22	834,52	942,91	1028,49	1102,24	1168,56
36,000	89,889	92,831	96,076	99,722	103,91	108,87	113,31	118,68	125,49	144,19	160,43	168,75	179,24	191,35
50,000	89,753	92,656	95,848	99,418	103,49	108,27	112,49	117,49	123,65	138,73	148,38	163,57	174,46	186,35
75,000	89,515	92,354	95,457	98,901	102,79	107,28	111,17	115,67	121,00	132,75	139,08	146,92	157,05	170,73
100,000	89,285	92,063	95,083	98,414	102,14	106,39	110,02	114,13	118,88	128,77	133,71	139,44	146,15	154,14
150,000	88,846	91,511	94,385	97,517	100,97	104,83	108,05	111,61	115,58	123,36	126,98	130,94	135,31	140,11

Taula 8.11.- Dades experimentals del volum específic (cm^3/mol), segons les dades experimentals extretes del REFPROP 9.1. Fixada una temperatura (T) i pressió (P) del fluid refrigerant R-245fa.

CÀLCULS S-BWR_99 (Paràmetres Originals)		Càlcul del volum específic v (cm ³ /mol) per Soave-BWR (1999) amb Paràmetres Originals, fixada la pressió P (bars) i la temperatura T (K) del refrigerant												
T(K)→ P (bars)↓	240	260	280	300	320	340	355	370	385	410	420	430	440	450
0,150	89,709	142982,79	154249,00	165478,00	176679,57	187860,46	196235,46	204603,05	212964,41	226888,71	232455,12	238019,90	243583,21	249145,19
0,300	89,708	92,858	76642,30	82330,02	87989,69	93628,29	97846,43	102057,05	106261,38	113257,19	116052,17	118845,53	121637,40	124427,93
0,600	89,704	92,853	37831,14	40750,95	43641,36	46509,90	48650,17	50782,72	52908,85	56440,78	57850,16	59257,88	60664,11	62068,98
0,800	89,702	92,851	96,365	30353,24	32552,33	34728,99	36350,11	37963,39	39570,15	42236,31	43299,35	44360,72	45420,57	46479,06
1,000	89,700	92,848	96,361	24112,65	25897,62	27659,58	28969,43	30271,31	31566,55	33713,39	34568,66	35422,25	36274,31	37124,99
2,000	89,689	92,833	96,342	100,33	12577,84	13513,92	14202,99	14883,32	15556,49	16665,74	17105,78	17544,05	17980,73	18415,98
4,000	89,667	92,804	96,304	100,28	104,90	6421,43	6805,52	7178,85	7543,66	8137,08	8370,33	8601,63	8831,19	9059,19
6,000	89,645	92,776	96,266	100,23	104,83	110,37	4324,27	4599,75	4864,82	5289,46	5454,64	5617,64	5778,73	5938,11
8,000	89,623	92,747	96,229	100,18	104,76	110,26	3068,45	3300,01	3518,34	3861,64	3993,55	4123,02	4250,36	4375,83
10,000	89,601	92,719	96,191	100,13	104,69	110,16	115,16	2509,67	2703,57	3001,26	3113,99	3223,92	3331,48	3436,97
12,000	89,579	92,690	96,154	100,08	104,62	110,05	115,01	121,20	2153,20	2424,13	2524,85	2622,37	2717,19	2809,71
15,000	89,546	92,648	96,098	100,00	104,51	109,90	114,80	120,87	1587,83	1840,50	1930,84	2017,09	2100,02	2180,21
20,000	89,492	92,577	96,005	99,88	104,34	109,65	114,44	120,33	128,11	1238,44	1323,95	1402,48	1475,94	1545,50
25,000	89,438	92,507	95,913	99,753	104,17	109,40	114,10	119,82	127,24	842,09	939,28	1020,41	1092,35	1158,17
36,000	89,320	92,355	95,715	99,488	103,81	108,88	113,38	118,77	125,56	144,17	160,78	460,39	581,38	660,07
50,000	89,172	92,165	95,467	99,161	103,36	108,25	112,53	117,57	123,73	138,82	148,69	165,03	204,99	292,71
75,000	88,913	91,834	95,040	98,600	102,61	107,21	111,16	115,70	121,04	132,80	139,18	147,23	157,90	172,83
100,000	88,661	91,513	94,629	98,068	101,91	106,26	109,94	114,10	118,85	128,73	133,66	139,41	146,24	154,47
150,000	88,175	90,901	93,855	97,079	100,63	104,57	107,84	111,43	115,40	123,12	126,69	130,59	134,89	139,64

Taula 8.12.- Càlcul del volum específic (cm³/mol) amb l'equació Soave-BWR (1999) amb els paràmetres originals. Fixada una temperatura (T) i pressió (P) del fluid refrigerant R-245fa.

% Error v (cm ³ /mol) de Soave-BWR_99 vs. REFPROP		Errors relatius (%) entre el volum específic v (cm ³ /mol) experimental del refrigerant i el calculat per Soave-BWR (1999): % Error = $((v_{EXP} - v_{PR})/v_{EXP}) \cdot 100$												
T(K)→ P (bars)↓	240	260	280	300	320	340	355	370	385	410	420	430	440	450
0,150	0,60	-0,39	-0,18	-0,09	-0,04	-0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
0,300	0,60	0,47	-0,39	-0,18	-0,07	-0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
0,600	0,60	0,47	-0,84	-0,38	-0,16	-0,05	-0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02
0,800	0,60	0,47	0,33	-0,52	-0,22	-0,07	-0,02	0,01	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03
1,000	0,60	0,47	0,33	-0,69	-0,28	-0,09	-0,02	0,02	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04
2,000	0,60	0,47	0,33	0,18	-0,69	-0,24	-0,07	0,02	0,07	0,09	0,09	0,08	0,08	0,07
4,000	0,60	0,47	0,33	0,18	0,05	-0,73	-0,25	-0,01	0,11	0,17	0,17	0,16	0,15	0,14
6,000	0,60	0,48	0,33	0,19	0,05	-0,04	-0,63	-0,13	0,11	0,24	0,25	0,24	0,23	0,21
8,000	0,61	0,48	0,34	0,19	0,06	-0,04	-1,33	-0,37	0,06	0,30	0,32	0,32	0,30	0,28
10,000	0,61	0,48	0,34	0,19	0,06	-0,04	-0,07	-0,81	-0,05	0,35	0,38	0,39	0,37	0,35
12,000	0,61	0,48	0,34	0,20	0,06	-0,04	-0,07	-0,05	-0,28	0,37	0,44	0,46	0,44	0,42
15,000	0,61	0,49	0,35	0,20	0,07	-0,04	-0,07	-0,06	-1,02	0,37	0,50	0,55	0,55	0,52
20,000	0,62	0,49	0,35	0,21	0,07	-0,03	-0,07	-0,07	0,01	0,14	0,53	0,68	0,72	0,69
25,000	0,62	0,50	0,36	0,22	0,08	-0,02	-0,07	-0,07	-0,02	-0,91	0,38	0,79	0,90	0,89
36,000	0,63	0,51	0,38	0,23	0,10	-0,01	-0,06	-0,08	-0,05	0,01	-0,22	1,78	1,83	1,68
50,000	0,65	0,53	0,40	0,26	0,13	0,02	-0,04	-0,07	-0,06	-0,07	-0,21	-0,89	-3,82	0,76
75,000	0,67	0,56	0,44	0,30	0,18	0,07	0,01	-0,03	-0,04	-0,04	-0,08	-0,21	-0,55	-1,23
100,000	0,70	0,60	0,48	0,35	0,23	0,13	0,07	0,03	0,02	0,04	0,04	0,02	-0,06	-0,21
150,000	0,76	0,67	0,56	0,45	0,34	0,25	0,19	0,16	0,15	0,20	0,23	0,27	0,31	0,34

Taula 8.13.- Errors relatius (%) entre el volum específic (cm³/mol) experimental extrets del REFPROP 9.1 i el calculat amb l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb els paràmetres originals del fluid refrigerant R-245fa.

S-BWR_99		Errors relatius mitjants en valor absolut Líquid (%)	0,28
Paràmetres Originals		Errors relatius mitjants en valor absolut Vapor (%)	0,22
		Errors relatius mitjants en valor absolut Gas (%)	0,37
		Err. relat. mitjants en valor absolut Supercrític (%)	0,72
		Errors relatius mitjants en valor absolut TOTAL (%)	0,30

S-BWR_99		Errors relatius mitjants en valor absolut Líquid (%)	0,06
Paràmetres òptims Optimitz. 7 paràmetres		Errors relatius mitjants en valor absolut Vapor (%)	0,19
		Errors relatius mitjants en valor absolut Gas (%)	0,33
		Err. relat. mitjants en valor absolut Supercrític (%)	0,65
		Errors relatius mitjants en valor absolut TOTAL (%)	0,17

S-BWR_99		Errors relatius mitjants en valor absolut Líquid (%)	0,18
Paràmetres òptims Optimitz. 8 paràmetres		Errors relatius mitjants en valor absolut Vapor (%)	0,19
		Errors relatius mitjants en valor absolut Gas (%)	0,33
		Err. relat. mitjants en valor absolut Supercrític (%)	0,75
		Errors relatius mitjants en valor absolut TOTAL (%)	0,24

Taula 8.14.- Taula resum dels errors relatius mitjants en valor absolut (%) en les diferents fases (líquid, vapor, gas i fluid supercrític) realitzant els càlculs amb l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb els paràmetres originals i amb l'optimització de 7 i 8 paràmetres del fluid refrigerant R-245fa.

Analitzant els resultats exposats en les taules anteriors s'observa:

- En aquest cas els resultats obtinguts en l'equació Soave-BWR amb els paràmetres originals s'obtenen uns resultats per sota de l'1% d'error de predicció. En el cas de l'equació amb paràmetres optimitzats aquests errors encara són més baixos que en l'original.
- La capacitat de predicció més precisa és en la fase vapor amb paràmetres originals, en canvi en el cas de l'equació amb paràmetres optimitzats aquest recau en la fase líquida, metre que els errors més elevats es troben en totes les equacions en el fluid supercrític.
- L'optimització dels paràmetres dona un error menor respecte a l'equació de Soave-BWR (1999), encara que els resultats obtinguts en tots els casos són molt propers a zero. Igualment, es pot dir que l'optimització de paràmetres de l'equació té una afectació positiva per la predicció de les fases.

8.3.2. Estudi del fluid RE-143a

En aquest apartat els càlculs es realitzen amb l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb els 7 paràmetres optimitzats pel fluid refrigerant RE-143a.

TFG: ESTUDI DE L'APLICABILITAT DE L'EQUACIÓ D'ESTAT DE SOAVE-BWR PER A DETERMINAR PROPIETATS TERMODINAMIQUES DE FLUIDS REFRIGERANTS PURS

DADES EXPERIMENTALS - REFPROP 9.1			Dades experimentals del volum específic v (cm ³ /mol), segons REFPROP 9.1 - DATA BASE 23, fixada la pressió P(bars) i la temperatura T(K) del refrigerant											
T(K)→ P(bars)↓	250	265	280	295	310	325	340	350	360	370	380	390	405	420
0,300	68294,97	72610,24	76890,10	81144,00	85378,85	89599,59	93809,67	96611,71	99410,68	102207,03	105001,10	107793,22	111978,24	116160,07
0,600	33647,79	35884,48	38085,92	40261,79	42418,65	44561,29	46693,16	48109,67	49523,07	50933,80	52342,25	53748,71	55855,23	57958,52
0,800	24980,61	26700,77	28383,28	30040,03	31677,70	33301,05	34913,53	35983,75	37050,83	38115,23	39177,31	40237,40	41824,34	43408,04
1,000	19774,18	21188,55	22560,54	23906,15	25232,52	26544,46	27845,44	28707,94	29567,27	30423,90	31278,21	32130,50	33405,72	34677,68
2,000	80,970	83,817	10903,94	11631,48	12337,36	13027,83	13706,74	14154,28	14598,51	15039,91	15478,90	15915,79	16567,81	17216,48
4,000	80,933	83,768	87,006	5470,79	5875,46	6259,81	6630,55	6871,98	7109,73	7344,36	7576,36	7806,10	8147,15	8484,63
6,000	80,895	83,719	86,940	90,719	3704,23	3993,28	4264,82	4439,08	4609,15	4775,74	4939,44	5100,67	5338,67	5572,86
8,000	80,857	83,670	86,874	90,627	2598,58	2849,63	3075,58	3217,83	3355,17	3488,56	3618,72	3746,17	3933,17	4116,09
10,000	80,820	83,621	86,809	90,536	95,071	2151,86	2355,70	2480,51	2599,38	2713,67	2824,30	2931,92	3088,80	3241,28
12,000	80,783	83,573	86,745	90,446	94,936	100,74	1868,94	1984,32	2092,21	2194,63	2292,84	2387,68	2524,93	2657,43
15,000	80,727	83,502	86,649	90,313	94,739	100,41	1367,11	1478,91	1578,86	1671,24	1758,23	1841,10	1959,53	2072,55
20,000	80,636	83,384	86,493	90,096	94,420	99,890	107,49	940,97	1047,26	1136,24	1215,71	1288,94	1390,67	1485,47
25,000	80,545	83,268	86,339	89,886	94,114	99,404	106,58	113,46	688,44	796,10	878,95	950,38	1045,25	1130,79
35,000	80,368	83,041	86,041	89,481	93,536	98,513	105,02	110,85	119,04	133,45	431,62	536,32	638,59	719,33
40,000	80,281	82,930	85,897	89,286	93,261	98,100	104,33	109,78	117,13	128,53	158,82	380,70	504,26	587,72
45,000	80,195	82,820	85,754	89,096	92,996	97,707	103,69	108,83	115,54	125,21	142,86	229,79	394,24	483,56
50,000	80,109	82,712	85,615	88,910	92,739	97,332	103,10	107,96	114,16	122,67	136,12	167,60	303,12	399,15
60,000	79,942	82,501	85,343	88,551	92,247	96,626	102,01	106,44	111,87	118,86	128,52	143,61	195,62	276,95
70,000	79,778	82,295	85,080	88,207	91,783	95,973	101,04	105,12	109,99	116,01	123,78	134,43	161,41	209,63

Taula 8.15.- Dades experimentals del volum específic (cm^3/mol), segons les dades experimentals extretes del REFPROP 9.1. Fixada una temperatura (T) i pressió (P) del fluid refrigerant RE-143a.

CÀLCULS S-BWR_99 (Paràmetres Òptims)			Càlcul del volum específic v (cm³/mol) per Soave-BWR (1999) amb Paràmetres Òptims, fixada la pressió P (bars) i la temperatura T(K) del refrigerant											
T(K)→ P (bars)↓	250	265	280	295	310	325	340	350	360	370	380	390	405	420
0,300	68494,59	72749,87	76989,33	81216,30	85433,27	89642,12	93844,31	96642,65	99438,81	102233,03	105025,52	107816,46	112000,29	116181,41
0,600	33843,20	36022,16	38184,55	40333,97	42473,08	44603,86	46727,83	48140,62	49551,20	50959,81	52366,67	53771,96	55877,27	57979,86
0,800	25176,93	26837,84	28481,65	30112,16	31732,14	33343,63	34948,21	36014,71	37078,96	38141,23	39201,73	40260,64	41846,38	43429,36
1,000	19974,87	21325,65	22658,79	23978,27	25286,98	26587,06	27880,13	28738,90	29595,41	30449,91	31302,62	32153,73	33427,75	34699,00
2,000	81,188	83,967	11004,02	11704,08	12392,07	13070,58	13741,48	14185,26	14626,63	15065,88	15503,26	15938,97	16589,79	17237,73
4,000	81,156	83,925	87,061	5548,48	5931,68	6303,10	6665,49	6903,02	7137,83	7370,27	7600,63	7829,17	8168,99	8505,74
6,000	81,124	83,884	87,006	90,624	3764,14	4037,65	4300,06	4470,22	4637,23	4801,56	4963,58	5123,59	5360,35	5593,81
8,000	81,092	83,843	86,952	90,549	2666,42	2895,96	3111,34	3249,13	3383,25	3514,29	3642,72	3768,91	3954,66	4136,84
10,000	81,060	83,802	86,898	90,475	94,751	2201,71	2392,28	2512,08	2627,47	2739,28	2848,12	2954,46	3110,07	3261,81
12,000	81,028	83,761	86,844	90,402	94,644	99,98	1906,85	2016,29	2120,33	2220,11	2316,46	2409,99	2545,96	2677,70
15,000	80,981	83,700	86,764	90,292	94,487	99,73	1408,94	1512,01	1607,14	1696,50	1781,48	1862,98	1980,10	2092,39
20,000	80,903	83,600	86,632	90,113	94,230	99,327	106,16	980,11	1076,52	1161,08	1238,11	1309,83	1410,25	1504,37
25,000	80,825	83,501	86,503	89,938	93,982	98,945	105,49	111,54	723,36	820,68	900,04	969,81	1063,45	1148,43
35,000	80,672	83,306	86,249	89,598	93,504	98,228	104,28	109,59	116,93	129,66	444,87	549,05	651,80	733,02
40,000	80,597	83,210	86,125	89,433	93,275	97,891	103,73	108,76	115,45	125,84	155,26	382,06	512,76	598,31
45,000	80,522	83,116	86,003	89,271	93,052	97,566	103,21	107,99	114,18	123,11	140,09	218,34	394,85	489,88
50,000	80,448	83,022	85,883	89,112	92,835	97,252	102,72	107,28	113,05	120,98	133,86	165,59	293,48	399,78
60,000	80,301	82,838	85,647	88,802	92,415	96,656	101,81	106,01	111,13	117,72	126,91	141,63	189,44	266,86
70,000	80,158	82,658	85,417	88,504	92,014	96,097	100,99	104,89	109,52	115,23	122,62	132,81	158,26	200,95

Taula 8.16.- Càlcul del volum específic (cm^3/mol) amb l'equació Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats. Fixada una temperatura (T) i pressió (P) del fluid refrigerant RE-143a.

% Error v (cm3/mol) de Soave-BWR_99 vs. REFPROP			Errors relatius (%) entre el volum específic v (cm3/mol) experimental del refrigerant i el calculat per Soave-BWR (1999): % Error = [(vEXP - vPR)/vEXP]*100											
T(K)→ P(bars)↓	250	265	280	295	310	325	340	350	360	370	380	390	405	420
0,300	-0.29	-0.19	-0.13	-0.09	-0.06	-0.05	-0.04	-0.03	-0.03	-0.03	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02
0,600	-0.58	-0.38	-0.26	-0.18	-0.13	-0.10	-0.07	-0.06	-0.06	-0.05	-0.05	-0.04	-0.04	-0.04
0,800	-0.79	-0.51	-0.35	-0.24	-0.17	-0.13	-0.10	-0.09	-0.08	-0.07	-0.06	-0.06	-0.05	-0.05
1,000	-1.01	-0.65	-0.44	-0.30	-0.22	-0.16	-0.12	-0.11	-0.10	-0.09	-0.08	-0.07	-0.07	-0.06
2,000	-0.269	-0.179	-0.92	-0.62	-0.44	-0.33	-0.25	-0.22	-0.19	-0.17	-0.16	-0.15	-0.13	-0.12
4,000	-0.276	-0.188	-0.064	-1.42	-0.96	-0.69	-0.53	-0.45	-0.40	-0.35	-0.32	-0.30	-0.27	-0.25
6,000	-0.283	-0.198	-0.077	0.104	-1.62	-1.11	-0.83	-0.70	-0.61	-0.54	-0.49	-0.45	-0.41	-0.38
8,000	-0.290	-0.207	-0.089	0.085	-2.61	-1.63	-1.16	-0.97	-0.84	-0.74	-0.66	-0.61	-0.55	-0.50
10,000	-0.297	-0.216	-0.102	0.067	0.336	-2.32	-1.55	-1.27	-1.08	-0.94	-0.84	-0.77	-0.69	-0.63
12,000	-0.304	-0.225	-0.114	0.049	0.307	0.75	-2.03	-1.61	-1.34	-1.16	-1.03	-0.93	-0.83	-0.76
15,000	-0.314	-0.238	-0.132	0.023	0.266	0.68	-3.06	-2.24	-1.79	-1.51	-1.32	-1.19	-1.05	-0.96
20,000	-0.331	-0.260	-0.161	-0.019	0.201	0.564	1.23	-4.16	-2.79	-2.19	-1.84	-1.62	-1.41	-1.27
25,000	-0.347	-0.280	-0.189	-0.058	0.141	0.462	1.02	1.69	-5.07	-3.09	-2.40	-2.04	-1.74	-1.56
35,000	-0.378	-0.320	-0.241	-0.131	0.034	0.289	0.70	1.13	1.77	2.84	-3.07	-2.37	-2.07	-1.90
40,000	-0.393	-0.339	-0.266	-0.164	-0.015	0.214	0.58	0.93	1.43	2.10	2.25	-0.36	-1.68	-1.80
45,000	-0.408	-0.357	-0.290	-0.197	-0.061	0.145	0.46	0.77	1.18	1.67	1.94	4.98	-0.16	-1.31
50,000	-0.422	-0.375	-0.313	-0.227	-0.103	0.082	0.36	0.63	0.97	1.37	1.67	1.20	3.18	-0.16
60,000	-0.450	-0.409	-0.356	-0.284	-0.182	-0.031	0.19	0.40	0.66	0.96	1.25	1.38	3.16	3.64
70,000	-0.476	-0.441	-0.396	-0.337	-0.252	-0.128	0.05	0.22	0.43	0.67	0.94	1.20	1.95	4.14

Taula 8.17.- Errors relatius (%) entre el volum específic (cm^3/mol) experimental extretes del REFPROP 9.1 i el calculat amb l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats del fluid refrigerant RE-143a.

S-BWR_99		Errors relatius mitjants en valor absolut Líquid (%)	0,90
Paràmetres Originals		Errors relatius mitjants en valor absolut Vapor (%)	0,80
		Errors relatius mitjants en valor absolut Gas (%)	0,74
		Err. relat. mitjants en valor absolut Supercrític (%)	2,12
		Errors relatius mitjants en valor absolut TOTAL (%)	0,92
S-BWR_99		Errors relatius mitjants en valor absolut Líquid (%)	0,44
Paràmetres òptims Optimitz. 7 paràmetres		Errors relatius mitjants en valor absolut Vapor (%)	0,81
		Errors relatius mitjants en valor absolut Gas (%)	0,73
		Err. relat. mitjants en valor absolut Supercrític (%)	1,92
		Errors relatius mitjants en valor absolut TOTAL (%)	0,73
S-BWR_99		Errors relatius mitjants en valor absolut Líquid (%)	0,53
Paràmetres òptims Optimitz. 8 paràmetres		Errors relatius mitjants en valor absolut Vapor (%)	0,81
		Errors relatius mitjants en valor absolut Gas (%)	0,71
		Err. relat. mitjants en valor absolut Supercrític (%)	1,57
		Errors relatius mitjants en valor absolut TOTAL (%)	0,74

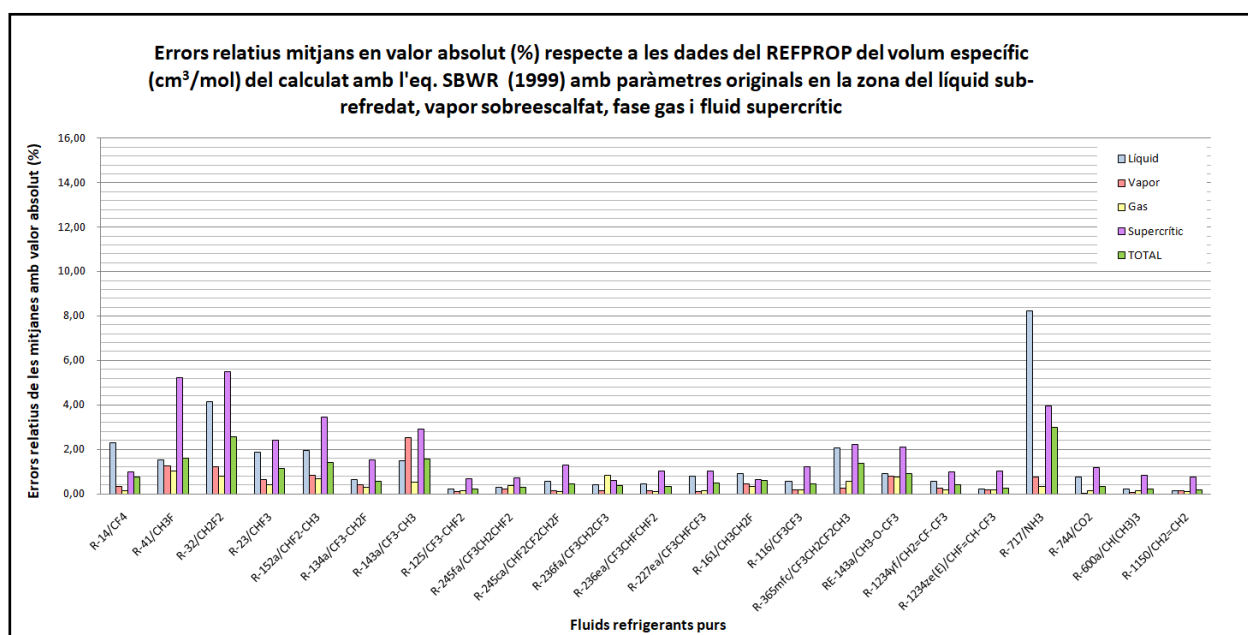
Taula 8.18.- Taula resum dels errors relatius mitjants en valor absolut (%) en les diferents fases (líquid, vapor, gas i fluid supercrític) realitzant els càlculs amb l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb els paràmetres originals i amb l'optimització de 7 i 8 paràmetres del fluid refrigerant RE-143a.

Analitzant els resultats exposats en les taules anteriors s'observa:

- En aquest cas els resultats obtinguts en l'equació Soave-BWR sigui en la versió original o amb l'utilització dels paràmetres optimitzats totes les fases menys el fluid supercrític donen un error menor de l'1%.
- La capacitat de predicció més precisa és en la fase vapor amb paràmetres originals i amb paràmetres optimitzats és en la fase líquida, metre que els errors més elevats es troben en tots els casos en el fluid supercrític.
- L'optimització dels paràmetres en aquest cas no comporten un canvi significatiu en la millora de la predicció de l'equació, encara que igualment els errors obtinguts en el cas l'optimització són més baixos encara.

8.3.3. Taules dels resultats en la zona de líquid sub-refredat, vapor sobreescalfat, fase gas i fluid supercrític dels fluids estudiats per l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals i optimitzats

En el diagrama de barres de la Gràfica 8.3. s'observa que en la majoria dels fluids el major error obtingut per l'equació de Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals es dona en el fluid supercrític. En canvi, la major capacitat de predicció recau en la fase gas.



Gràfica 8.3.-Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les fases dels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.

En la Taula 8.19. es mostren els valors dels errors relatius mitjans per totes les fases i la mitjana (total) aritmètica de l'error total en les fases dels 23 refrigerants purs per l'equació de Soave-BWR (1999) amb els paràmetres originals.

En els casos dels fluids R-41, R-161, R-116, RE-143a, R-744 i R600a no s'han predit totes les fases en totes les dades correctament, ja que s'ha descartat alguns resultats. Els resultats teòrics predeien el càlcul per un estat que no era l'indicat en les dades experimentals.

Nº	Substància	Errors relatius mitjans en valor absolut (%)				
		Líquid	Vapor	Gas	Supercrític	TOTAL
1	R-14/CF ₄	2,30	0,34	0,12	1,00	0,77
2	R-41/CH ₃ F	⁶ 1,51	1,24	1,02	5,22	1,60
3	R-32/CH ₂ F ₂	4,15	1,22	0,78	5,49	2,55
4	R-23/CHF ₃	1,88	0,66	0,41	2,42	1,13
5	R-152a/CHF ₂ -CH ₃	1,95	0,81	0,66	3,43	1,42
6	R-134a/CF ₃ -CH ₂ F	0,65	0,42	0,28	1,54	0,56
7	R-143a/CF ₃ -CH ₃	1,47	2,54	0,53	2,93	1,56
8	R-125/CF ₃ -CHF ₂	0,22	0,09	0,14	0,66	0,22
9	R-245fa/CF ₃ CH ₂ CHF ₂	0,28	0,22	0,37	0,72	0,30
10	R-245ca/CHF ₂ CF ₂ CH ₂ F	0,57	0,14	0,10	1,30	0,43
11	R-236fa/CF ₃ CH ₂ CF ₃	0,41	0,13	0,83	0,62	0,38
12	R-236ea/CF ₃ CHFCHF ₂	0,46	0,14	0,10	1,01	0,34
13	R-227ea/CF ₃ CHFCH ₃	0,78	0,09	0,13	1,03	0,49
14	R-161/CH ₃ CH ₂ F	⁷ 0,92	0,44	0,33	0,63	0,59
15	R-116/CF ₃ CF ₃	⁸ 0,58	0,19	0,19	1,21	0,43
16	R-365mfc/CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	2,04	0,27	0,57	2,22	1,36
17	RE-143a/CH ₃ -O-CF ₃	⁹ 0,90	0,80	0,74	2,12	0,92
18	R-1234yf/CH ₂ =CF-CF ₃	0,56	0,27	0,18	0,97	0,43
19	R-1234ze(E)/CHF=CH-CF ₃	0,20	0,18	0,18	1,04	0,25
20	R-717/NH ₃	8,22	0,75	0,34	3,96	2,98
21	R-744/CO ₂	¹⁰ 0,76	0,04	0,13	1,17	0,33
22	R-600a/CH(CH ₃) ₃	¹¹ 0,21	0,08	0,12	0,84	0,22
23	R-1150/CH ₂ =CH ₂	0,12	0,13	0,10	0,75	0,19
Mitjana Global		1,35	0,49	0,36	1,84	0,84

Taula 8.19.-Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les fases dels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.

⁶ Resultats exclosos del càlcul: el punt T:210 i P:2bars; T:250 i P:10 bars; T:310 i P:50bars. Aquets punts s'han exclòs del resultat general, perquè en aquests casos els resultats teòrics situa els resultats en la fase líquida i les dades dels valors experimentals estan situats en la fase vapor.

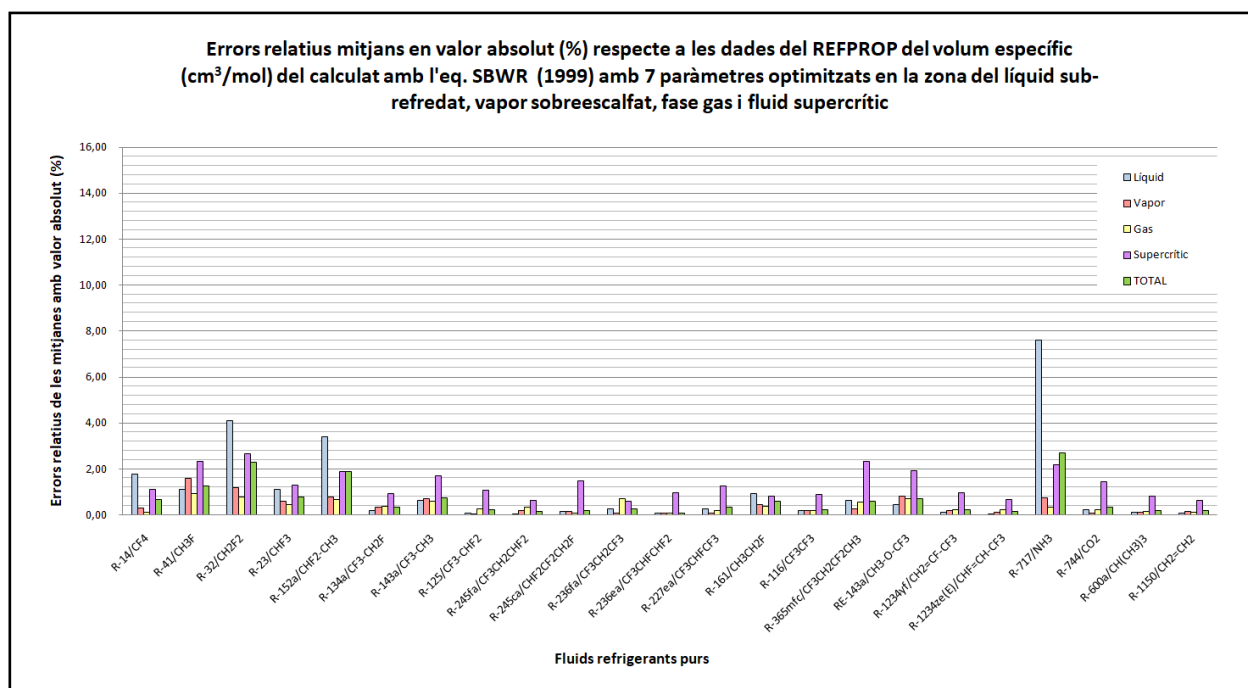
⁷ Descartat el punt T:330K i P:20bars, en aquest punt els resultats experimentals teòrics el donen en la zona líquida, en canvi en les dades extretes de REFPROP 9.1. aquest està situat en la zona vapor.

⁸ Descartat el punt T:330K i P:20bars, en aquest punt els resultats experimentals el donen en la zona líquida, en canvi en les dades extretes de REFPROP 9.1. aquest està situat en la zona vapor.

⁹ Descartat el punt amb T:190K i P:0,8bars, en aquest punt els resultats teòrics el donen en la zona líquida, en canvi en les dades extretes de REFPROP 9.1. aquest està situat en la zona vapor.

¹⁰ Descartat el punt T:240K i P: 1 bar, en aquest punt els resultats teòrics el donen en la zona vapor, en canvi en les dades extretes de REFPROP 9.1. aquest està situat en la zona líquida.

¹¹ Descartat el punt T=280 K i P = 2 bars, en aquest punt els resultats teòrics el donen en la zona vapor, en canvi en les dades extretes de REFPROP 9.1. aquest està situat en la zona líquida.



Gràfica 8.4.-Errors relatiu mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.

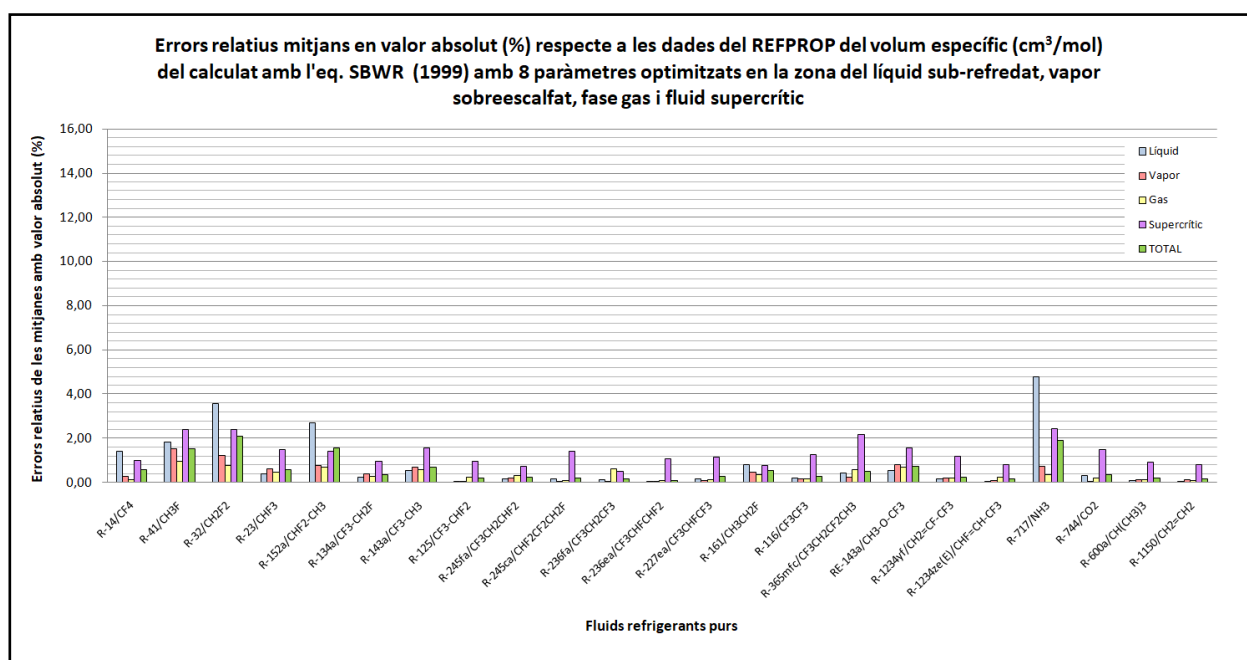
En el diagrama de barres de la Gràfica 8.4. es pot observar com el major error obtingut en la predicció de fases pels 23 fluids s'ha donat en la zona del fluid supercrític, destaquen l'error en la fase líquida dels refrigerants R-717, R-32 i R-152a allunyats de la mitjana obtinguda en els altres fluids. En canvi, la major capacitat de predicció de l'equació Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats es dona en la fase gas.

En la Taula 8.20. es mostren els valors dels errors relatiu mitjans per totes les fases i la mitjana (total) aritmètica de l'error total en les fases pels 23 refrigerants purs per l'equació de Soave-BWR (1999) amb l'optimització de 7 paràmetres en aquest cas s'han predit totes les fases correctament, no s'ha descartat cap punt dels valors obtinguts per a totes les fases en totes les dades.

Nº	Substància	Errors relatiu mitjans en valor absolut (%)				
		Líquid	Vapor	Gas	Supercrític	TOTAL
1	R-14/CF ₄	1,78	0,30	0,11	1,13	0,67
2	R-41/CH ₃ F	1,13	1,58	0,94	2,32	1,28
3	R-32/CH ₂ F ₂	4,09	1,21	0,78	2,67	2,31
4	R-23/CHF ₃	1,11	0,60	0,46	1,32	0,78
5	R-152a/CHF ₂ -CH ₃	3,41	0,77	0,69	1,88	1,88
6	R-134a/CF ₃ -CH ₂ F	0,20	0,36	0,36	0,94	0,34
7	R-143a/CF ₃ -CH ₃	0,64	0,71	0,59	1,70	0,76
8	R-125/CF ₃ -CHF ₂	0,07	0,05	0,28	1,09	0,25
9	R-245fa/CF ₃ CH ₂ CHF ₂	0,06	0,19	0,33	0,65	0,17
10	R-245ca/CHF ₂ CF ₂ CH ₂ F	0,15	0,15	0,10	1,48	0,20
11	R-236fa/CF ₃ CH ₂ CF ₃	0,27	0,07	0,70	0,62	0,27
12	R-236ea/CF ₃ CHFCHF ₂	0,08	0,08	0,09	0,96	0,10
13	R-227ea/CF ₃ CHFCHF ₃	0,27	0,08	0,19	1,28	0,35

14	R-161/CH ₃ CH ₂ F	0,93	0,44	0,37	0,82	0,61
15	R-116/CF ₃ CF ₃	0,19	0,18	0,18	0,89	0,25
16	R-365mfc/CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	0,62	0,27	0,57	2,33	0,62
17	RE-143a/CH ₃ -O-CF ₃	0,44	0,81	0,73	1,92	0,73
18	R-1234yf/CH ₂ =CF-CF ₃	0,11	0,21	0,21	0,96	0,23
19	R-1234ze(E)/CHF=CH-CF ₃	0,05	0,11	0,24	0,68	0,15
20	R-717/NH ₃	7,63	0,75	0,33	2,18	2,69
21	R-744/CO ₂	0,23	0,07	0,23	1,43	0,35
22	R-600a/CH(CH ₃) ₃	0,14	0,13	0,16	0,81	0,20
23	R-1150/CH ₂ =CH ₂	0,07	0,17	0,12	0,65	0,18
Mitjana Global		1,03	0,40	0,38	1,34	0,67

Taula 8.20.-Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.



Gràfica 8.5.-Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.

En el diagrama de barres de la Gràfica 8.5. es pot observar com el major error obtingut en la predicció de fases pels 23 fluids s'ha donat en la zona del fluid supercrític, destaquen l'error en la fase líquida dels refrigerants R-717, R-32 i R-152a allunyats de la mitjana obtinguda en els altres fluids. En canvi, la major capacitat de predicció de l'equació Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats es dona en la fase vapor i fase gas.

En la Taula 8.21. es mostren els valors dels errors relatius mitjans per totes les fases i la mitjana (total) aritmètica de l'error total en les fases pels 23 refrigerants purs per l'equació de Soave-BWR (1999) amb l'optimització de 8 paràmetres en aquest cas s'han predit totes les fases correctament

Nº	Substància	Errors relatius mitjans en valor absolut (%)				
		Líquid	Vapor	Gas	Supercrític	TOTAL
1	R-14/CF ₄	1,42	0,30	0,12	0,99	0,57
2	R-41/CH ₃ F	1,84	1,55	0,96	2,39	1,53
3	R-32/CH ₂ F ₂	3,59	1,22	0,77	2,39	2,10
4	R-23/CHF ₃	0,41	0,61	0,47	1,50	0,59
5	R-152a/CHF ₂ -CH ₃	2,71	0,79	0,70	1,40	1,57
6	R-134a/CF ₃ -CH ₂ F	0,24	0,41	0,29	0,98	0,35
7	R-143a/CF ₃ -CH ₃	0,54	0,71	0,59	1,58	0,71
8	R-125/CF ₃ -CHF ₂	0,06	0,05	0,26	0,96	0,22
9	R-245fa/CF ₃ CH ₂ CHF ₂	0,18	0,19	0,33	0,75	0,24
10	R-245ca/CHF ₂ CF ₂ CH ₂ F	0,18	0,07	0,11	1,43	0,19
11	R-236fa/CF ₃ CH ₂ CF ₃	0,13	0,06	0,61	0,50	0,17
12	R-236ea/CF ₃ CHFCHF ₂	0,07	0,07	0,09	1,09	0,09
13	R-227ea/CF ₃ CHF ₂ CF ₃	0,16	0,08	0,14	1,15	0,27
14	R-161/CH ₃ CH ₂ F	0,82	0,46	0,35	0,79	0,56
15	R-116/CF ₃ CF ₃	0,20	0,16	0,18	1,26	0,29
16	R-365mfc/CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	0,42	0,26	0,57	2,16	0,50
17	RE-143a/CH ₃ -O-CF ₃	0,53	0,81	0,71	1,57	0,74
18	R-1234yf/CH ₂ =CF-CF ₃	0,17	0,21	0,21	1,18	0,26
19	R-1234ze(E)/CHF=CH-CF ₃	0,07	0,11	0,24	0,81	0,17
20	R-717/NH ₃	4,80	0,75	0,35	2,46	1,90
21	R-744/CO ₂	0,31	0,07	0,22	1,49	0,37
22	R-600a/CH(CH ₃) ₃	0,10	0,13	0,15	0,92	0,20
23	R-1150/CH ₂ =CH ₂	0,07	0,14	0,10	0,80	0,18
Mitjana Global		0,83	0,40	0,37	1,33	0,60

Taula 8.21.-Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per l'equació d'estat Soave-BWR (1999) a l'hora de predir les fases dels 23 refrigerants purs escollits amb l'equació Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.

8.4. Taules dels resultats globals de l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) i l'equació d'estat Soave-BWR (1999) en les diverses zones (líquid sub-refredat, vapor sobreescalfat, fase gas i fluid supercrític). Conclusions de l'estudi.

En aquest apartat s'exposen els resultats generals dels errors relatius mitjans per cadascuna de les fases dels 23 refrigerants amb l'equació Peng-Robinson (1976) i l'equació Soave-BWR (1999) tant per les seves versions originals com per les optimitzacions dels paràmetres. Aquests resultats s'exposen en la Taula 8.22. i en la Gràfica 8.6.

Finalment, s'exposen les conclusions generals de l'estudi de la capacitat de predicció del volum específic per l' identificació de les fases (líquida, vapor, gas i fluid supercrític) de les equacions d'estat de Peng-Robinson (1976) amb F original i F optimitzada; i l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals i paràmetres optimitzats (en un cas 7 paràmetres i a l'altre 8 paràmetres).

Equació d'estat	Errors relatius mitjans en valor absolut (%)				
	Líquid	Vapor	Gas	Supercrític	TOTAL
Peng-Robinson (1976) original	5,75	0,47	0,56	5,43	2,75
Peng-Robinson (1976) òptim	5,85	0,54	0,56	5,44	2,78
Soave-BWR (1999) paràmetres originals	1,35	0,49	0,36	1,84	0,84
Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats	1,03	0,40	0,38	1,34	0,67
Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats	0,83	0,40	0,37	1,33	0,60

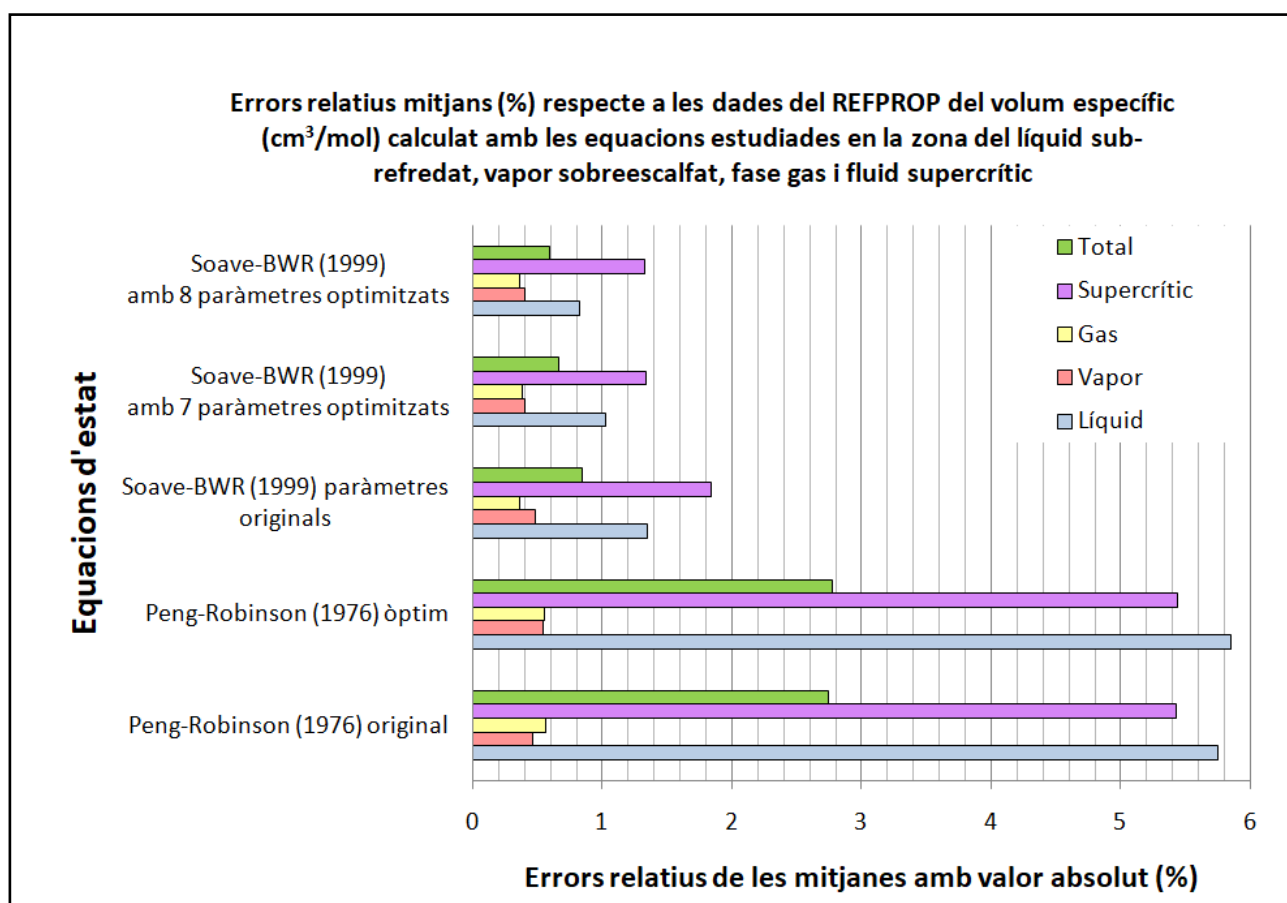
Taula 8.22.-Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per les equacions estudiades en aquest TFG tant en la seva versió original com en la versió amb els paràmetres optimitzats a l'hora de predir les fases pels 23 refrigerants purs escollits respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1.

Encara que els resultats dels errors de predicció de les equacions depenen del fluid seleccionat es poden extreure les següents conclusions:

1. L'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) per la fase vapor i gas dona un error menor a l'1%. En canvi en la fase líquida i fluid supercrític donen un error de predicció major al 5%. Aquests resultats s'obtenen per l'equació amb el paràmetre F original com pel paràmetre F optimitzat.
L'optimització del paràmetre F no té cap efecte significatiu en la capacitat de predicció de la zona on es troba el volum específic obtingut., ja que els resultats obtinguts en les dues versions són pràcticament idèntics.
2. L'equació d'estat Soave-BWR (1999) en la seva versió original dona un error total per sota de l'1%. Els menors errors es produeixen en la fase gas i vapor. En el cas dels resultats obtinguts amb l'optimització de paràmetres és el mateix que el de la versió original, els menors errors es produeixen en la fase vapor i la fase gas.
En l'optimització dels paràmetres els errors obtinguts són més baixos en totes les fases, menys en la fase que augmenta l'error no significativament respecte a l'original, la baixada més significativa respecte a l'original es dona en el cas de la fase líquida i fluid supercrític.
En el cas de la predicció de la fase líquida s'ha de comentar que en aquest cas es produeix una variància entre els resultats obtinguts per l'optimització de 7 paràmetres respecte a l'optimització de 8 paràmetres, donant aquesta última versió una millora en el resultat.
No hi ha diferència significativa entre els valors obtinguts per l'optimització de 7 paràmetres i els obtinguts per l'optimització de 8 paràmetres. Només el cas de la fase líquida comentada anteriorment.
3. Entre les equacions Peng-Robinson i Soave-BWR en les seves versions originals, l'equació Soave-BWR els errors són menors en totes les fases menys en la fase vapor que el resultat obtingut entre les dues equacions és molt semblant.

Per la predicció del volum específic i l'identificació de les fases dels refrigerants estudiats es té:

- Equació amb més capacitat de predicció del volum específic per la fase líquida: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats, amb un error mitjà del 0,83%.
- Equació amb més capacitat de predicció del volum específic per la fase vapor: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 7 i 8 paràmetres optimitzats, amb un error mitjà del 0,40%.
- Equació amb més capacitat de predicció del volum específic per la fase gas: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres originals, amb un error mitjà del 0,36%.
- Equació amb més capacitat de predicció del volum específic pel fluid supercrític: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats, amb un error mitjà del 1,33%.
- Equació amb menys capacitat de predicció del volum específic per la fase líquida: Equació d'estat de Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre F optimitzat, amb un error mitjà del 5,85%
- Equació amb menys capacitat de predicció del volum específic per la fase vapor: Equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre F optimitzat, amb un error mitjà del 0,54%
- Equació amb menys capacitat de predicció del volum específic fase gas: Equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre F optimitzat, amb un error mitjà del 0,56 %
- Equació amb menys capacitat de predicció del volum específic pel fluid supercrític: Equació d'estat de Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre F optimitzat, amb un error mitjà del 5,44%



Gràfica 8.6.- Errors relatius mitjans en valor absolut (%) per les equacions estudiades en aquest TFG tant en la seva versió original com en la versió amb els paràmetres optimitzats a l'hora de predir les fases dels 23 refrigerants purs escollits respecte a les dades experimentals del REFPROP 9.1

9. ASPECTES MEDIAMBIENTALS DELS FLUIDS REFRIGERANTS ESTUDIATS

9. ASPECTES MEDIAMBIENTALS DELS FLUIDS REFRIGERANTS ESTUDIATS

9.1. Introducció i antecedents.

Les preocupacions mediambientals són cada vegada més importants per a la societat, a mesura que aquesta s'enfronta al creixement de la població, les migracions cap a les ciutats, l'esgotament dels recursos clau i l'augment de les expectatives estàndard de vida. Per això és molt important com s'ha reaccionat a l'esgotament de la capa d'ozó per substàncies químiques antropògens, inclosos els refrigerants.

A partir dels anys 70 els científics demostren l'esgotament de la capa d'ozó. A partir d'aquella demostració la comunitat científica centra esforços en estudis i investigacions en relació al fet de l'esgotament de la capa d'ozó. L'any 1974, els científics Rowland i Molina van publicar informació sobre l'esgotament de la capa d'ozó a partir de gasos CFC i van recomanar una prohibició completa en el futur del seu alliberament al mediambient.

Mesures com el Protocol de Montreal, establert el 1987 i revisat posteriorment (2016), van proporcionar directrius per a la legislació individual de cada país, establint calendaris apropiats per a l'eliminació gradual dels refrigerants que contenen clor. L'objectiu era reduir primer i després prohibir els productes químics de base clor i brom (en particular, els clorofluorocarbonis, o CFC) que destrueixen la capa d'ozó. Els gasos HCFC no es van incloure perquè tenen un potencial d'esgotament molt baix (ODP).

Tanmateix, l'any 1992 amb l'esmena de Copenhaguen, els HCFC es van incloure en un grup amb un període més llarg per a la seva eliminació. El procés de supressió dels gasos HCFC va començar més tard, i durarà fins a 2040 als països en vies de desenvolupament.

En el Protocol de Kyoto (1997), els fluids HFC és col·loquen al grup de gasos d'efecte hivernacle controlats perquè tenen un alt potencial d'escalfament global (GWP). Al mateix temps, es va dur a terme una expansió de les aplicacions HFC. Es podria dir que es tractava d'un "error intencional" a escala global. En gran mesura, a aquesta situació podria haver estat mitigada per la utilització de refrigerants naturals (amoníac, hidrocarburs i CO₂).

Amb la transició dels CFC als HFC, es van reduir les emissions equivalents de gasos d'efecte hivernacle, però aquesta no era una solució sostenible. Per aquest motiu, es va introduir l'esmena de Kigali al protocol de Montreal el 2016; s'ha de treballar durant les pròximes dècades en la reducció gradual dels HFC. Desafortunadament, el KP és insuficient per tenir un gran impacte en l'escalfament global i hi ha un compromís variable a tot el món.

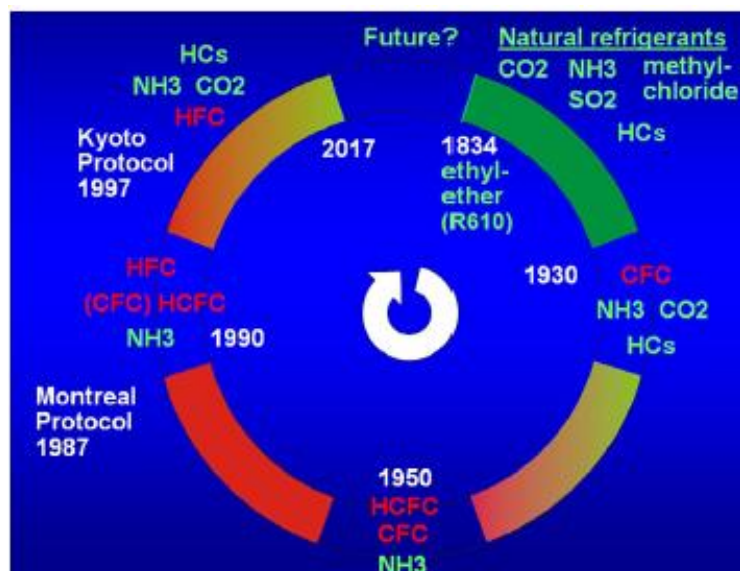


Figura 9.1.- Història dels refrigerants des de la primera producció a l'any 1834 fins a l'actualitat [29]

Posteriorment, diversos països europeus van introduir la fiscalitat de gasos HFC. Com a política exitosa per reduir l'ús dels refrigerants HFC, es troba el reglament de la UE 519/2014 que va entrar en vigor el gener de 2015.

En el futur els esforços des de la comunitat científica és la investigació en altres tipus de refrigerants, com poden ser les HFO i els refrigerants naturals. I la reducció dels refrigerants HFC.

9. 2 Efectes i conseqüències dels refrigerants en el medi ambient.

Hi ha dos factors principals per a la discussió de l'impacte mediambiental dels refrigerants:

- Esgotament de l'ozó (lligat amb el concepte D'ODP "Ozone Depleting Potential")
- Escalfament Global (lligat amb el concepte GWP "Global Warming Potential") .

9.2.1. Esgotament de l'ozó

La capa d'ozó que envolta la terra és una forma reactiva d'oxigen situada entre els 15 i 50 km d'alçada, la concentració és més gran entre els 15 i 40 km. L'ozó és una molècula relativament simple composta per tres àtoms d'oxigen connectats entre si. A prop de la superfície de la Terra, mostra el costat més destructiu degut a la seva gran capacitat de reacció amb altres molècules, una alta concentració d'ozó a prop del terra resulta tòxica per als éssers vius. A major alçada, on es concentra el 90% de l'ozó del nostre planeta, realitza una funció essencial en absorbir radiacions ultraviolades. Sense aquest escut de gasos en l'estratosfera, les radiacions perjudicials poden arribar sense cap problema a la terra.

S'han recollit dades científiques suficients per a verificar que hi ha esgotament progressiu de la capa d'ozó de la terra. Les dades també han verificat que un factor important en la contribució a la destrucció de l'ozó és el clor, molt del qual arriba a l'atmosfera terrestre des dels CFC.

La protecció de la capa d'ozó ha donat com a resultat noves regulacions dels governs vers a l'ús dels refrigerants i a conseqüència donar pas a nous refrigerants lliures de clor (Exemple: HFC) que no malmeten la capa d'ozó.

9.2.3. Escalfament Global.

En el transcurs del passat segle i d'acord amb dades científiques, la temperatura de superfície a la terra, a augmentat al voltant de 0,56 K. Hi ha evidències que la causa de l'escalfament global durant els últims 50 anys és a causa de l'efecte hivernacle provocat pels gasos nomenats d'efecte hivernacle.



Figura 9.2.- Explicació de l'efecte hivernacle.

Les tecnologies de refrigeració poden influir en les emissions de l'escalfament global de dues maneres. Hi ha l'efecte directe a causa dels refrigerants alliberats a l'atmosfera. En particular, els refrigerants de fluorocarburs tenen GWP molt elevats, de manera que les petites quantitats poden tenir un impacte significatiu. També hi ha un efecte indirecte, principalment a causa de l'ús d'energia per part de les tecnologies de refrigeració. Les tecnologies mundials de refrigeració suposen aproximadament el 15% de l'ús d'electricitat. La majoria de les emissions de HFC provenen de la refrigeració comercial (55%) seguida d'aire condicionat per a vehicles lleugers (16%).

9. 3 Classificació dels refrigerants

La divisió més important és la que deriva dels seus compostos químics on trobem en famílies:

CFCs . Clorofluorocarbons.

Són compostos molt estables, això és degut a la seva composició química basada principalment en molècules de clor fluor i carboni. Es van introduir a la dècada dels anys 30, però han sigut prohibits gràcies al Protocol de Montreal per la seva implicació a la destrucció de la capa d'ozó.

HCFCs. Hidroclorofluorocarbons.

Tenen una estructura molt similar als CFCs, però en la seva composició hi ha menys clor que en les CFCs, per aquesta causa provoquen un menor esgotament de la capa d'ozó. És per això, que han sigut necessaris per a la retirada progressiva dels CFCs.

HFCs. Hidrofluorcarbons.

Són compostos 100% lliures de clor, pel que tenen un zero potencial d'esgotament de la capa d'ozó, però els seus índexs de potencial d'escalfament global són alts. Han sigut utilitzats per la substitució dels

refrigerants que ataquen la capa d'ozó, però la importància que s'ha donat al canvi climàtic a causa de l'escalfament global fa que tinguin un futur incert.

HCS. Hidrocarburs.

Són substàncies amb bona capacitat de refrigeració i tenen propietat ambientals acceptables, no contribueixen a l'esgotament de la capa d'ozó i tenen un baix potencial d'escalfament global. No obstant la seva inflamabilitat els limita a ceres aplicacions. Els refrigerants HC són uns grans substituïts dels CFC, de manera que les unitats que utilitzen CFC poden treballar amb HC sense grans modificacions, perquè els HC són compatibles amb el coure i són miscibles amb els olis minerals.

RN. Refrigerants naturals.

Els refrigerants naturals més utilitzats són amoníac (R717) i el CO₂ (R744). Aquests són coneguts refrigerants utilitzats des del segle XIX. L'amoníac és un excel·lent refrigerant que s'utilitza en els últims 140 anys, principalment per a una major capacitat de refrigeració en sistemes de refrigeració en indústries. Els seus avantatges són que no és perjudicial per la capa d'òzo i té un potencial d'escalfament global baix. El diòxid de carboni (R744) té una llarga història des de mitjans del segle XIX, però es va tornar a traslladar completament de l'electrodomèstica després de 1950, fent-se pas als refrigerants que eren més eficients en aquell moment. Avui, el CO₂ reapareix amb èxit en la refrigeració en diverses aplicacions. El R744 és molt diferent dels altres refrigerants més utilitzats. Els seus avantatges són que no perjudica la capa d'ozó i el seu potencial d'escalfament global és molt baix.

HFO. Hidrofluoro-olefines.

Són HFCs insaturats i són la quarta generació de gasos basats en fluor. Aquests refrigerants sintètics es classifiquen com: ODP = 0, amb baix GWP i com a gas A2L (lleugerament inflamable). La prohibició d'utilitzar R134a en sistemes de climatització mòbil (MAC) a la UE ha desencadenat una sèrie de projectes de recerca. El R1234ze (E) es denomina de vegades un substituït R134a. Els que tenen els potencials d'escalfament global més baixos també solen ser inflamables, això limita la seva aplicabilitat i que calen treballs addicionals abans que es converteixin en una opció real viable.

9.4. Normativa i seguretat dels fluids refrigerants.

Inflamabilitat i Toxicitat.

Tal com s'ha vist anteriorment, tenen un pes sobre l'efecte hivernacle. És pel motiu que estan subjectes a una estricta normativa mediambientalment, en el cas de l'Estat Espanyol la norma a aplicar és el RISF, (Reglament de seguretat per instal·lacions frigorífiques i les seves instruccions tècniques).

Tant el RISF com en altres normatives de caràcter europeu hi ha dos aspectes clau en el que respecta a la seguretat dels refrigerants: Inflamabilitat i Toxicitat, i a part d'aquests dos aspectes es classifiquen i regulen els fluids refrigerants.

La selecció dels diferents fluids refrigerants, present en aquest estudi, s'han realitzat en base a l'última versió de l'esmentada normativa mediambiental: RD 138/2011 de 8 de març de 2011 Reglament de Seguretat per Instal·lacions Frigorífiques i les seves instruccions tècniques (RISF).

Classificació i regulació dels fluids refrigerants vers els seus aspectes fonamentals:

- Inflamabilitat: característica dels hidrocarburs que indica la major o menor facilitat amb què aquests s'autoinflamen sota l'efecte de pressions o temperatures elevades.
- Toxicitat: és la capacitat d'una substància química de produir efectes perjudicials sobre un ésser viu o el medi ambient, en entrar en contacte amb ell (contacte físic, olor, etc.).

Classificació dels refrigerants segueix la instrucció IF02 del real decret 138/2011 RISF

1. Generalitats.

Els refrigerants es classifiquen en grups d'acord amb els seus efectes sobre la salut i la seguretat.

2. Denominació dels refrigerants.

D'acord amb el que estableix l'article 4.1 del Reglament de seguretat per a instal·lacions frigorífiques, els refrigerants s'han de denominar o expressar per la seva fórmula o per la seva denominació química o, si és procedent, per la seva denominació simbòlica alfanumèrica, i no és suficient, en cap cas, el seu nom comercial.

3. Nomenclatura simbòlica alfanumèrica.

Als efectes del que disposa l'apartat anterior, s'estableix la següent nomenclatura simbòlica alfanumèrica. Els refrigerants es poden expressar, en lloc de fer-ho per la seva fórmula o per la seva denominació química, mitjançant la denominació simbòlica alfanumèrica adoptada internacionalment i que es detalla seguidament.

La denominació simbòlica d'un refrigerant s'estableix a partir de la seva fórmula química, que consisteix en una expressió alfanumèrica en la qual:

- a) El primer caràcter començant per l'esquerra és una R de refrigerant.
- b) Exemple: R-134a
- c) La primera xifra de la dreta, en els compostos que no tinguin brom, ha d'indicar el nombre d'àtoms de fluor de la seva molècula.
- d) A l'esquerra de l'anterior s'hi ha d'indicar, amb una altra xifra, el nombre d'àtoms d'hidrogen de la seva molècula més un.
- e) A l'esquerra de l'anterior s'hi ha d'indicar, amb una altra xifra, el nombre d'àtoms de carboni de la seva molècula menys un. Quan resulti un zero no s'ha d'indicar.
- f) La resta dels enllaços s'ha de completar amb àtoms de clor.
- g) Si la molècula conté àtoms de brom s'ha de procedir de la manera indicada fins aquí, i afegir-hi després a la dreta una B majúscula, seguida del nombre d'aquests àtoms.
- h) Els derivats cíclics s'han d'expressar segons la regla general, encapçalant-los amb una C majúscula a l'esquerra del nombre del refrigerant.
- i) En els compostos isòmers, el més simètric (en pesos atòmics) s'ha d'indicar sense cap lletra a continuació dels nombres. En augmentar l'asimetria, s'hi ha de col·locar les lletres a, b, c, etc.
- j) Els compostos no saturats han de seguir les regles anteriors, anteposant el nombre 1 com a quarta xifra, comptada des de la dreta.

- k) Els azeòtrops o barreges determinades de refrigerants s'han d'expressar mitjançant les denominacions dels seus components, intercalant, entre parèntesis, el percentatge en pes corresponent de cadascun i enumerant-los en ordre creixent de la seva temperatura d'ebullició a la pressió de 1.013 bars a (absoluts). Els azeòtrops també es poden designar per un nombre de la sèrie 500 completament arbitrari.

Les barreges azeotròpiques de refrigerants s'han d'expressar mitjançant la denominació dels seus components, intercalant, entre parèntesis, el percentatge en pes corresponent de cadascun i enumerant-los en ordre creixent de la seva temperatura d'ebullició a la pressió de 1.013 bars a (absoluts). També es poden designar per un nombre de la sèrie 400 completament arbitrari. Quan dues o més barreges azeotròpiques estiguin compostes pels mateixos components en diferents proporcions, s'han d'utilitzar les lletres A, B, C, etc., per distingir-les entre elles.

Els números d'identificació dels refrigerants dels compostos inorgànics s'han d'obtenir afegint a 700 els pesos moleculars dels compostos.

Quan dos o més refrigerants inorgànics tinguin els mateixos pesos moleculars s'han d'utilitzar les lletres A, B, C, etc., per distingir-los entre ells.

4. Grups de classificació segons el grau de seguretat.

4.1. Classificació en funció dels seus efectes sobre la salut i seguretat.

Els refrigerants es classifiquen d'acord amb la seva inflamabilitat i la seva toxicitat. 4.1.1. Classificació en funció de la seva inflamabilitat. Els refrigerants s'han d'incloure dins d'un dels tres grups, 1, 2 i 3 sobre la base del límit inferior d'inflamabilitat¹² a pressió atmosfèrica i temperatura ambient:

- GRUP 1: Refrigerants no inflamables en estat de vapor a qualsevol concentració en l'aire.
- GRUP 2: Refrigerants el límit inferior d'inflamabilitat dels quals, quan formen una barreja amb l'aire, és igual o superior al 3,5% en volum (V/V).
- GRUP 3: Refrigerants el límit inferior d'inflamabilitat dels quals, quan formen una barreja amb l'aire, és inferior al 3,5% en volum (V/V).

4.1.2. Classificació en funció de la toxicitat. Els refrigerants s'han d'incloure dins d'un dels dos grups A i B basant-se en la seva toxicitat:

GRUP A: Refrigerants la concentració mitjana dels quals en el temps no té efectes adversos per a la majoria dels treballadors que poden estar-hi exposats durant una jornada laboral de 8 hores diàries i 40 hores setmanals i el valor dels quals és igual o superior a una concentració mitjana de 400 ml/m [400 ppm. (V/V)].

GRUP B: Refrigerants la concentració mitjana dels quals en el temps no té efectes adversos per a la majoria dels treballadors que puguin estar-hi exposats durant una jornada laboral de 8 hores diàries i 40 hores setmanals i el valor dels quals és inferior a una concentració mitjana de 400 ml/m [400 ppm. (V/V)].

¹² Els límits inferiors d'inflamabilitat s'han de determinar d'acord amb la norma corresponent, per exemple, ANSI / ASTM E 681

4.1.3. Grups de seguretat.

Per al propòsit d'aquest Reglament s'agrupen de forma simplificada de la manera següent:

- Grup L1 de seguretat alta = A1;
- Grup L2 de seguretat mitjana = A2, B1, B2;
- Grup L3 de seguretat baixa = A3, B3;

Quan hi hagi dubtes sobre el grup al qual pertany un refrigerant aquest s'ha de classificar en el grup més exigent.

4.1.4. Barreges dels refrigerants en funció dels seus efectes sobre la salut i la seguretat.

A les barreges de refrigerants, la inflamabilitat o toxicitat dels quals puguin variar a causa de canvis de composició per fraccionament, se'ls ha d'assignar una doble classificació de grup de seguretat separada per una barra obliqua (/). La primera classificació registrada ha de ser la classificació de la composició original de la barreja. La segona registrada ha de ser la de la composició de la barreja en el "cas del fraccionament més desfavorable". Cada característica s'ha de considerar independentment. Les dues classificacions s'han de determinar utilitzant els mateixos criteris que si fos un refrigerant amb un únic component.

Exemples de grups de seguretat de fluids refrigerants:

Denominació	Nom químic	Fórmula	Grup de Seguretat
R-23	Triflorometà	CHF_3	A1
R-125	Pentaflorometà	$\text{F}_5\text{C}_2\text{H}$	A1
R-134a	Tetraflorometà	$\text{F}_4\text{C}_2\text{H}_2$	A1
R-32	Difluorometà	F_2CH_3	A2
R-152a	Difluoretà	$\text{F}_2\text{C}_2\text{H}_4$	A2

Taula 9.1.- Exemples de grups de seguretat de fluids refrigerants

9.5. Dades mediambientals dels 23 refrigerants purs escollits.

Les dades ambientals de la durabilitat en l'atmosfera (vida mitjana en l'atmosfera), potencial d'esgotament de la capa d'ozó (ODP), potencial d'escalfament global (GWP) i el grup de seguretat dels 23 refrigerants purs estudiats es dona en la Taula 9.2.

Fluid	Família	Vida mitjana en l'atmosfera (anys)	ODP	GWP 100 anys	Grup de seguretat
R-600a	HC	0,019	0	20	A3
R-1150	HC	0,0004	0	<20	A3
R-41	HFC	2,8	0	107	-
R-32	HFC	5,2	0	716	A2L
R-23	HFC	222	0	14200	A1
R-152a	HFC	1,5	0	133	A2
R-134a	HFC	13,4	0	1370	A1
R-143a	HFC	47,1	0	4180	A2L
R-125	HFC	28,2	0	3420	A1
R-245fa	HFC	7,7	0	1050	B1
R-245ca	HFC	6,5	0	726	-
R-236fa	HFC	242	0	9820	A1
R-236ea	HFC	11	0	1410	-
R-227ea	HFC	38,9	0	3580	A1
R-161	HFC	0,18	0	12	-
R-365mfc	HFC	8,6	0	890	-
RE-143a	HFE	4,8	0	840	-
R-1234yf	HFO	0,029	0	<4,4	A2L
R-1234ze(E)	HFO	0,045	0	-	-
R-14	PFC	50000	0	7390	A1
R-116	PFC	10000	0	12200	A1
R-717	RN	<0,02	0	<1	B2L
R-744	RN	>50	0	1	A1

Taula 9.2.- Dades ambientals de la durabilitat en l'atmosfera (vida mitjana en l'atmosfera), potencial d'esgotament de la capa d'ozó (ODP), potencial d'escalfament global (GWP) i el grup de seguretat dels 23 refrigerants purs escollits. [31]

9.6. Els refrigerants en els pròxims anys

Tal com hem vist, els fluids refrigerants en ús, són una part important en la contribució a l'escalfament global. Com a conseqüència el món científic no deixa de cercar un fluid refrigerant que sigui òptim, així que el seu impacte mediambiental sigui mínim o nul, que tingui un gran rendiment, i que no presenti cap mena de toxicitat, aproximant-se al refrigerant perfecte.

L'aplicació de la norma europea Reglament UE nº 517/2014, del Parlament Europeu i del Consell de 16 d'abril de 2014 sobre els gasos fluorats d'efecte Hivernacle. Posa un topall molt determinant als fluids, instal·lacions, maquinària, etc., també el posa sobre la producció i importació de HFC que l'any 2030 haurà de ser només el 21% del que es va produir o importar respecte a l'any 2015.

L'augment del preu dels refrigerants, en part pel creixement de costos de fabricació, així com per les taxes sobre el CO₂, incentiva a la indústria cap a la recerca del fluid refrigerant que no comporti la contaminació mediambiental dels actuals i que millori els rendiments.

El futur no passa només pels fluids, ha de ser una sinergia de les tecnologies involucrades en la refrigeració (instal·lacions, maquinària, transports, magatzematge, manteniment, etc.) i la solució serà la barreja de totes.

La tendència, pel que fa a fluid es refereix, és la substitució dels refrigerants amb més alt valor de potencial d'escalfament global, i després millora tant de les instal·lacions, el manteniment i la maquinària per tal de minorar la quantitat de càrrega del refrigerant.

La possible substitució per fluids a poc potencial d'escalfament global, però inflamables comporta canvi tant amb la seguretat de les instal·lacions, (estanquitat d'aquestes, manteniment, risc de fuites, etc.), com en la quantitat de fluid, per tal de no sobrepassar el límit d'auto-ignició o perill d'inflamació.

Hi ha relativament pocs refrigerants de baixa densitat de GWP diferents dels refrigerants naturals (NR), però les hidrofluoro-olefines (HFOs) i les combinacions HFO estan començant a aparèixer.

Els HFO (hidro-fluoro-olefinas) són refrigerants de més recent creació, amb un potencial d'escalfament atmosfèric de l'ordre d'1, però amb una classificació de seguretat A2L (lleugerament inflamables, no tòxics). Es tracta d'una opció interessant per a nous equips, però no és factible utilitzar-los per a substituir el refrigerant d'instal·lacions existents. Per això, els fabricants han optat per comercialitzar mescles de HFO i HFC com a solució de compromís per obtenir mescles no inflamables que permetin una reducció dràstica (al voltant al 66%) del potencial d'escalfament global.

Productes com amoníac i els hidrocarburs són molt poc utilitzats en refrigeració comercial degut a la seva inflamabilitat, però cada cop s'utilitzen més en entorns industrials per les seves bones prestacions tècniques i sobretot per no que sofreixen els efectes de la nova legislació.

No obstant això, és clar que en el futur tots els dissenyadors, instal·ladors i tècnics de serveis hauran de ser competents amb refrigerants inflamables, mentre que en el passat es podrien evitar aquests refrigerants. El rendiment dels reemplaçaments no ha de ser massa inferior. Un refredament d'alta eficiència de potencial d'escalfament global amb baixa velocitat de fuga pot tenir un menor impacte total d'escalfament global que un refrigerant ineficient i baix potencial d'escalfament global, perquè les emissions més elevades relacionades amb l'energia compensen les emissions directes de refrigerants.

La clau serà el cost del cicle de vida i les estimacions d'impacte de l'escalfament global. "L'impacte total de l'escalfament equivalent" (TEWI) o el "rendiment del clima del cicle de vida" (LCCP) s'utilitzen sovint per quantificar l'impacte de l'escalfament global. [30]

- $LCCP \text{ (kg CO}_2\text{)} = TEWI + \text{emissions per fabricació}$
- $TEWI \text{ (kg CO}_2\text{)} = \text{impacte directe del refrigerant} + \text{impacte indirecta d'ús d'energia del refrigerant}$
 $= GWP \cdot M \cdot [x \cdot n + (1 - \alpha)] + E \cdot n \cdot \beta$

on:

GWP: potencial d'escalfament global ; M: càrrega del refrigerant (kg)

x : taxa de fuga (% per any) ; n: vida útil de l'equipament (anys)

α : factor de recuperació (%)

β : factor d'emissions d'electricitat (kg CO₂/kWh)

Un problema amb aquests enfocaments és que la taxa de fugues i el consum energètic solen conèixer-se amb precisió en el moment de la decisió d'elecció i d'inversió del refrigerant. L'avantatge de la imposició és que converteix aquesta consideració ambiental en un aspecte més purament econòmic.

De la mateixa manera, si l'eficiència energètica alternativa és similar o superior, és possible una reducció significativa tant en el cost com en el TEWI.



Figura 9.3.- Propietats del "refrigerant perfecte" respecte les tres dimensions de la Sostenibilitat [30]

Per prendre la decisió de quin refrigerant s'utilitza en la instal·lació s'ha de tenir en compte quatre factors:

- Factors ambientals. Es refereix l'esgotament de la capa d'ozó i l'escalfament global.
- Factors econòmics. Depenent de la instal·lació de la seva mida i requeriments els costos poden variar.
- Factors de seguretat. Un refrigerant pot ser segur, tòxic o inflamable. És important conèixer i aplicar el que indiquen els manuals de seguretat donat que existeixen diversos refrigerants que no són permesos per algunes instal·lacions o aplicacions.
- Factors de compliment. És important que el refrigerant que es ha d'utilitzar compleixi la tasca que l'usuari requereix.

L'avançament de la ciència i la tecnologia i les seves aplicacions en la indústria ara mateix són extraordinàries, que els sistemes de refredament que poden trobar són tan diferents, específics, precisos i avançats que pràcticament hi ha la possibilitat de tindre un equip per cada funció que es requereixi. Per exemple hi ha la possibilitat de tindre un congelador específic per la carn, un refrigerador per ha vegetals i un equip de rotació de temperatura per ha productes químics. A més el disseny, fabricació, muntatge, instal·lació i manteniment dels equips i sistemes de refrigeració emprats són aspectes molt rellevants per tal d'obtenir el millor rendiment i per a conseqüència obtenir el millor rendiment mediambiental d'aquest.

10. CONCLUSIONS I TREBALL FUTUR

10. CONCLUSIONS I TREBALL FUTUR

10.1. Conclusions

L'objectiu principal per la motivació de la realització d'aquest TFG ha estat l'estudi de l'aplicabilitat de la versió de l'equació d'estat Soave-BWR de l'any 1999 per a determinar propietats termodinàmiques de fluids refrigerants purs (23 refrigerants purs). D'aquesta equació d'estat, fins al moment no s'havia fet un estudi de la seva possible aplicabilitat a fluids refrigerants purs.

L'estudi s'ha centrat fonamentalment en els aspectes següents:

- a) Determinar propietats de saturació (pressió de saturació, densitat i volum específic del líquid i del vapor saturat, entalpia de vaporització i entropia de vaporització) i la densitat i el volum específic de les fases líquida, vapor, gas i fluid supercrític per cadascun dels 23 refrigerants escollits utilitzant l'equació d'estat Soave-BWR (1999) amb paràmetres generalitzats originals.
- b) Elaborar un full de càlcul MS-Excel per a determinar els paràmetres de l'equació d'estat Soave-BWR (1999), estudiar el comportament de l'equació per a cadascun dels refrigerants escollits, així com a través de l'eina Solver de MS-Excel realitzar una optimització de paràmetres de l'equació Soave-BWR (1999) per saber el comportament d'aquesta amb paràmetres optimitzats.
- c) Determinar propietats de saturació (pressió de saturació, densitat i volum específic del líquid i del vapor saturat, entalpia de vaporització i entropia de vaporització) i la densitat i el volum específic de les fases líquida, vapor, gas i fluid supercrític per cadascun dels 23 refrigerants escollits utilitzant l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) per a poder realitzar un estudi comparatiu sobre el comportament de predicció tant en les propietats de saturació com en el volum específic per les fases (fase líquida, fase vapor, fase gas i fluid supercrític) respecte a l'equació Soave-BWR (1999).

Aquest treball es va iniciar amb l'objectiu de l'estudi de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) per la predicció de les propietats de saturació i la densitat i volum específic de les fases (fase líquida, fase vapor, fase gas i fluid supercrític) aplicat al cas de refrigerants purs, prenent com a referència el full de càlcul MS-Excel de l'enginyer Dr. Manuel Cerpa i el programa en Matlab per a resoldre l'equació Soave-BWR_1999 fet també pel mateix autor [Annex A.13]. Finalment s'inclou al treball l'estudi de l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976), per la qual cosa es pren com a referència el PFC d'en Carlos López [33] dirigit pel Dr. Jaume Miquel l'any 2015. D'aquest treball s'aprofita el full de càlcul MS-Excel programat per la solució de l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976), també s'ha utilitzat informació per fer l'Apartat 2 de la memòria i els Annexos relacionats amb l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976).

Una vegada realitzat l'estudi, s'han assolit tots els objectius marcats. La tasca feta es resumeix en:

1. S'han seleccionat 23 fluids refrigerants purs a estudiar (Taula 4.1) i s'han cercat els seus paràmetres caracteritzadors (P_M , T_c , P_c , v_c , factor acèntic, Z_c , temperatura normal d'ebullició i moment dipolar). Alguns fluids refrigerants escollits estan recollits en el Reglament de Seguretat per a Instal·lacions Frigorífiques (2011) [32]. S'han cercat les dades experimentals de les propietats termodinàmiques de saturació (pressió de saturació, densitat i volum específic de líquid saturat i de vapor saturat, entalpia de vaporització i entropia de vaporització) i dades de la densitat i volum específic de la fase líquida, vapor, gas i fluid supercrític en la web del NIST (<https://webbook.nist.gov/chemistry/>) i en la base de dades del software REFPROP 9.1 del NIST.

2. S'ha elaborat un full de càlcul MS-Excel per a cercar la pressió de saturació, la densitat (i el volum específic) del líquid saturat i del vapor saturat, i l'entalpia de vaporització i l'entropia de vaporització per l'equació Soave-BWR (1999) amb els paràmetres generalitzats originals. S'han comparat els resultats de les propietats termodinàmiques de saturació predites per cada refrigerant (emprant l'equació d'estat Soave-BWR, 1999) respecte als valors experimentals donats en el web del NIST i en la base de dades REFPROP 9.1 i s'han presentat els resultats en forma de taules i gràfics (Apartat 6).

S'ha realitzat l'optimització de cadascun dels paràmetres (s'ha fet l'estudi optimitzant 7 o 8 paràmetres) de l'equació estudiada (Soave-BWR, 1999) per cadascun dels 23 fluids seleccionats amb l'eina Solver de MS-Excel emprant el full de càlcul MS-Excel per la cerca de les propietats termodinàmiques de saturació realitzat anteriorment. S'han comparat els resultats de les propietats termodinàmiques predites per cada refrigerant (emprant l'equació d'estat Soave-BWR amb paràmetres optimitzats, 1999) respecte als valors experimentals donats en el web del NIST i en la base de dades REFPROP 9.1, i s'han presentat els resultats en forma de taules i gràfics (Apartat 6).

3. S'ha realitzat l'estudi del comportament de l'equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) i l'optimització de la mateixa en quan al paràmetre " F o κ " per als 23 fluids refrigerants purs seleccionats emprant un full de càlcul MS-Excel desenvolupat anteriorment en el departament en el PFC d'en Carlos Lopez [33]. Aquest full de càlcul s'ha utilitzat per a determinar les propietats termodinàmiques de saturació: pressió de saturació, la densitat (i el volum específic) del líquid saturat i del vapor saturat, i l'entalpia de vaporització i l'entropia de vaporització per l'equació de Peng-Robinson (1976) predites per cada refrigerant. S'han comparat els resultats de les propietats termodinàmiques de saturació predites per cada refrigerant respecte als valors experimentals donats en el web del NIST i en la base de dades REFPROP 9.1 i s'han presentat els resultats en forma de taules i gràfics (Apartat 5).
4. S'ha realitzat un estudi comparatiu entre els resultats obtinguts per les equacions d'estat estudiades: Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999) amb les seves versions originals i amb l'optimització de paràmetres. Aquest estudi s'ha presentat en taules i gràfiques (Apartat 7).
5. S'ha elaborat un full de càlcul MS-Excel per a cercar el volum específic (i el factor de la compressibilitat) d'un fluid refrigerant pur en fase líquida, fase vapor, fase gas i fluid supercrític per l'equació Soave-BWR (1999). El full MS-Excel s'ha utilitzat tant per la versió original de l'equació d'estat com per la versió amb paràmetres optimitzats. S'han comparat els resultats obtinguts per cada refrigerant respecte als valors experimentals extrets de la base de dades REFPROP 9.1 del NIST i s'han presentat els resultats en forma de taules i gràfics (Apartat 8).
6. Emprant el full de càlcul MS-Excel elaborat en el PFC d'en Carlos Lopez [33] s'ha realitzat la cerca del volum específic (i el factor de la compressibilitat) d'un fluid refrigerant pur en fase líquida, fase vapor, fase gas i fluid supercrític per l'equació cúbica Peng-Robinson (1976). El full s'ha utilitzat tant per la versió original de l'equació d'estat com per la versió amb el paràmetre " F o κ " optimitzat. S'han comparat els resultats obtinguts per cada refrigerant respecte als valors experimentals extrets de la base de dades REFPROP 9.1 del NIST i s'han presentat els resultats en forma de taules i gràfics (Apartat 8).

En l'Apartat 8 del treball es realitza un estudi comparatiu entre la capacitat de predicció del volum específic (o la densitat) de les diferents fases entre les equacions d'estat Peng-Robinson (1976) i Soave-BWR (1999) tant per les seves versions originals com per les seves versions amb l'optimització de paràmetres.

7. Per últim s'ha elaborat l'Apartat 9 on s'exposen els aspectes mediambientals relacionats amb els refrigerants. Els efectes de la reducció de la capa d'ozó i de l'escalfament global de la capa baixa de l'atmosfera són efectes relacionats amb els refrigerants. En aquest apartat s'indiquen les normatives de seguretat pels refrigerants, com també la classificació de les famílies de refrigerants, així com els valors de dades mediambientals per cadascun dels refrigerants estudiats (Taula 9.2). Finalment, s'exposen les alternatives de refrigerants més menys perjudicials al mediambient i s'exposa la mirada al futur dels mateixos.

El detall de les conclusions de l'estudi es donen a continuació.

Per a la predicció de cada propietat termodinàmica de saturació dels refrigerants estudiats es té:

- Equació amb més capacitat de predicció per la pressió de saturació: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 7 i 8 paràmetres optimitzats, amb un error mitjà del 0,59%.
- Equació amb més capacitat de predicció pel volum de vapor saturat: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats, amb un error mitjà del 0,77%.
- Equació amb més capacitat de predicció pel volum de líquid saturat: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 8 paràmetres optimitzats, amb un error mitjà del 0,73%.
- Equació amb més capacitat de predicció per l'entalpia de vaporització: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats, amb un error mitjà del 1,46%.
- Equació amb més capacitat de predicció per l'entropia de vaporització: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 7 paràmetres optimitzats, amb un error mitjà del 1,46%.
- Equació amb menys capacitat de predicció per la pressió de saturació: Equació d'estat Soave-BWR (1999) original, amb un error mitjà del 3,72%.
- Equació amb menys capacitat de predicció pel volum de vapor saturat: Equació d'estat Soave-BWR (1999) original, amb un error mitjà del 5,59%.
- Equació amb menys capacitat de predicció pel volum de líquid saturat: Equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre "F" optimitzat, amb un error mitjà del 6,99%.
- Equació amb menys capacitat de predicció per l'entalpia de vaporització: Equació d'estat Soave-BWR (1999) original, amb un error mitjà del 3,45%.
- Equació amb menys capacitat de predicció per l'entropia de vaporització: Equació d'estat Soave-BWR (1999) original, amb un error mitjà del 3,45%.

Per a la predicció del volum específic i l'identificació de les fases dels refrigerants estudiats es té:

- Equació amb més capacitat de predicció del volum específic per la fase líquida: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 7 i 8 paràmetres optimitzats, amb un error mitjà del 0,07%.
- Equació amb més capacitat de predicció del volum específic per la fase vapor: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 7 i 8 paràmetres optimitzats, amb un error mitjà del 0,17%.
- Equació amb més capacitat de predicció del volum específic per la fase gas: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 7 i 8 paràmetres optimitzats, amb un error mitjà del 0,12%.
- Equació amb més capacitat de predicció del volum específic pel fluid supercrític: Equació d'estat Soave-BWR (1999) amb 7 i 8 paràmetres optimitzats, amb un error mitjà del 0,65%.
- Equació amb menys capacitat de predicció del volum específic per la fase líquida: Equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre "F" optimitzat, amb un error mitjà del 5,85%.
- Equació amb menys capacitat de predicció del volum específic per la fase vapor: Equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre "F" optimitzat, amb un error mitjà del 0,54%.

- Equació amb menys capacitat de predicció del volum específic per la fase gas: Equació d'estat cúbica Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre "F" optimitzat, amb un error mitjà del 0,56%
- Equació amb menys capacitat de predicció del volum específic pel fluid supercrític: Equació d'estat de Peng-Robinson (1976) amb el paràmetre "F" optimitzat, amb un error mitjà del 5,44%.

10.2. Aspectes remarcables i aportacions del treball

En aquest apartat s'exposaran els aspectes més remarcables i les aportacions més significatives que s'han dut a terme amb la realització d'aquest treball:

1. L'estudi de l'aplicabilitat de l'equació d'estat Soave-BWR (1999) per a determinar propietats termodinàmiques de fluids refrigerants purs, ja que aquest estudi no s'ha realitzat amb anterioritat per aquest tipus de substàncies.
2. S'ha dissenyat i implementat un full de càlcul MS-Excel per l'equació Soave-BWR (1999) per la cerca de les propietats de saturació (pressió de saturació, volum específic de líquid saturat i de vapor saturat, entalpia de vaporització i entropia de vaporització). En la Figura 6.1. es mostra l'esquema de càlcul de la pressió de saturació, fixada la temperatura T, on s'ha implementat per la seva correcta recerca el Mètode Brent per a cercar el primer màxim i el darrer mínim de la isoterma T i el mètode iteratiu Newton-Raphson per a cercar les arrels de l'equació Soave-BWR (1999), es a dir per a cercar el volum del líquid saturat i del vapor saturat. Això ha donat lloc a que els resultats del càlcul de les propietats de saturació s'obtinguin amb fiabilitat.
3. S'ha dissenyat i implementat un full de càlcul MS-Excel per l'equació Soave-BWR (1999) per a l'optimització dels paràmetres de la mateixa (s'ha estudiat efecte de l'optimització de 7 o 8 paràmetres). Aquesta optimització es realitza mitjançant l'eina Solver de MS-Excel. En la definició de la funció objectiu per a realitzar aquesta optimització s'empren les dades experimentals i les calculades de la pressió de saturació, el volum de vapor saturat, el volum de líquid saturat i l'entalpia de vaporització.
4. S'ha dissenyat i implementat un full de càlcul MS-Excel per l'equació d'estat Soave-BWR (1999) per a calcular el volum específic (i el factor de compressibilitat) d'un determinat fluid a unes condicions donades de pressió (P) i temperatura (T) de tal manera que cobris les fases líquida, vapor, gas i de fluid supercrític per veure la capacitat de predicció de l'equació d'estat tant en la seva versió original com en la seva versió amb paràmetres optimitzats. Els resultats dels volums específics generats pel full de càlcul MS-Excel es comparen amb els valors experimentals extrets de la base de dades REFPROP 9.1 del NIST. Un aspecte remarcable en la implementació d'aquest full de càlcul és el criteri per a determinar quina és la fase estable del fluid a unes determinades condicions de pressió (P) i temperatura (T) exposat en la Figura 8.4.

10.3. Treball futur

El treball futur que es pot realitzar a partir d'aquest treball pot ser el següent:

- L'estudi de l'aplicabilitat de l'equació Soave-BWR (1999) en mesclades de fluids refrigerants. Ja que com s'esmenta en l'Apartat 9, les mesclades entre refrigerants de la família dels HFC i HFO està sent una de les solucions en la cerca de refrigerants que no tinguin efectes mediambientals, però que alhora siguin segurs. L'estudi de les mesclades de refrigerants i l'aplicabilitat de l'equació Soave-BWR (1999) en aquests casos és un treball futur a tenir en compte.

- L'estudi de la comparació de la capacitat de predicció de les propietats de saturació així com del volum específic de les diferents fases (líquida, vapor, gas i fluid supercrític) per fluids refrigerants purs considerant altres equacions d'estat com per exemple l'equació d'estat generalitzada de Benedict-Webb-Rubin-Starling (BWRS, 1973) o bé una variant de l'equació d'estat de Peng-Robinson aplicable a fluids no-polars i fluids polars publicada l'any 2016 per Forero i Velásquez (*).

(*) Forero, L.A., Velásquez. J.A. : "A generalized cubic equation of state for non-polar and polar substances", Fluid Phase Equilibria, 418, pp. 74-87 (2016).

11. BIBLIOGRAFIA

11. BIBLIOGRAFIA

11.1. Llibres

- [1] Span, R: "Multiparameter Equations of State: An Accurate Source of Thermodynamic Property Data", Ed. Springer, New York (2000)
- [2] J.R. Elliot i C.T. Lira. "Introductory Chemical Engineering Thermodynamics", 1st Edition, Prentice-Hall PTR, NJ, (1999).
- [3] Balmer, R.T.: "Modern Engineering Thermodynamics", Academic Press – Elsevier, Amsterdam (2011)
- [4] S.I. Sandler: "Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics", 4th. ed., Ed. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2006).
- [5] R. C. Reid, J. M. Prausnitz & B. E. Poling "The Properties of Gases and Liquids", 4th Edition., Ed. McGraw-Hill, NY, (1987).

11.2. Articles de revistes científiques o tècniques

- [6] G. S. Soave, An effective modification of the Benedict-Webb-Rubin equation of state. *Fluid Phase Equilibria*. 164, pp 157–172 (1999)
- [7] G. S. Soave, A Noncubic Equation of State for the Treatment of Hydrocarbon Fluids at Reservoir Conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 34, pp 3981–3994 (1995)
- [8] Redlich, O., Kwong, J. N. S.: "On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions", *Chemical Reviews*, 44 (1), pp. 233-244 (1949)
- [9] Soave, G.: "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state", *Chemical Engineering Science*, 27, pp.1197-1203 (1972)
- [10] Ding-Yu Peng and Donald B. Robinson: "A New Two-Constant Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15 (1), pp.59-64 (1976).
- [11] Valderrama, José O.: "The state of the cubic equations of state", *Ind. Eng.Chem.Res.*, 42 (8), pp 1603-1618, (2003).
- [12] Soave, G.: "A non-cubic equation of state for PVT and phase equilibrium calculations (pure compounds)". *Fluid Phase Equilibria* 56, pp. 39–57 (1990)
- [13] Koziol, A.: "Quintic equation of state for pure substances in sub and supercritical range", *Fluid Phase Equilibria*, 263, pp. 18–25 (2008)
- [14] Mills, M.B., Wills, M.J., and Bhirud, V.L.: "The calculation of density by the BWRS equation of state in process simulation contexts", *AIChE J.*, pp. 902-909 (1980).
- [15] O. Sifner, "New equations of state for industrial application". National Conference with International Participation *ENGINEERING MECHANICS 2007, Svratka*, República Checa (2007)
- [16] S. Wang, H. Xiang, B. Han, The modification and generalization of BWR equation. *Fluid Phase Equilibria*. 181, pp 71–82 (2001).
- [17] M. Chaczykowski: "Sensitivity of pipeline gas flow model to the selection of the equation of state", *Chemical Engineering Research and Design*, **87**, pp. 1596–1603 (2009)
- [18] F. Abdollahi-Demneh, M. A. Moosavian, M. M. Montazer-Rahmati, M. R. Omidkhah, H. Bahmaniar, "Comparison of the prediction power of 23 generalized equations of state: Part I. Saturated thermodynamic properties of 102 pure substances", *Fluid Phase Equilibria*, 288, 67–82 (2010).

- [19] M. Mazzocchi, B. Bosio, E. Arato, S. Brandani, Comparison of equations-of-state with P-p-T experimental data of binary mixtures rich in CO₂ under the conditions of pipeline transport. *Journal of Supercritical Fluids*. 95 (2014), pp. 474–490.
- [20] R. Haghighbakhsh, M. Konttorp, S. Raeissi, C. J. Peters, J. P. O'Connell, Derivative properties from high-precision equations of state. *Journal of Physical Chemistry B*. 118, 14397–14409 (2014)
- [21] W. Yan, F. Varzandeh, E. H. Stenby, PVT modeling of reservoir fluids using PC-SAFT EoS and Soave-BWR EoS. *Fluid Phase Equilibria*. 386, 96–124 (2015).
- [22] Magda Vestfálová, Thermodynamic properties of real gases and BWR equation of state. EPJ Web of Conferences 92. 02106 (2015)
- [23] T. Tsuji, T. Hiaki, M. Namba, in *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings* (2006).
- [24] Luis A. Forero G., Jorge A. Velásquez J. "The Patel–Teja and the Peng–Robinson EoSs performance when Soave alpha function is replaced by an exponential function", *Fluid Phase Equilibria*, 332 , pp. 55– 76 (2012).
- [25] Defibaugh, D.R. and Moldover, M.R.: "*Compressed and Saturated Liquid Densities for 18 Halogenated Organic Compounds*", *J. Chem. Eng. Data* , 42, pp. 160-168 (1997).
- [26] K.H. Aboul-Fotouh and K.E. Starling. Use of a generalized modified BWR equation of state for halogenated hydrocarbon saturated thermodynamic properties. *Proc. Okla. Acad. Sci.* 58: 77-80 (1978)
- [27] K. Williams, K. Gupta, M. Wasilik. *Etch Rates for Micromachining Processing – Part II* J. Microelectromech. Syst., vol. 12, pp. 761–777, December 2003.
- [28] A. L. Beyerlein, D. D. DesMarteau, I. Kul, G. Zhao, Properties of novel fluorinated compounds and their mixtures as alternative refrigerants. *Fluid Phase Equilibria*. 150–151, 287–296 (1998).
- [29] R. Ciconkov, Refrigerants: There is still no vision for sustainable solutions. *International Journal of Refrigeration*, 86, pp. 441–448 (2018)
- [30] Don J. Cleland, HM.AIR AH, Richard J. Love Centre for Postharvest & Refrigeration Research, Massey University, Palmerston North, New Zealand
- [31] J. M. Calm, G. C. Hourahan, in *Refrigeration for sustainable development (proceedings of the 23rd International Congress of Refrigeration ICR 2011)* (2011; <http://www.hourahan.com/wp/wp-content/uploads/2010/08/2011-Physical-Safety-and-Environmental-Data2.pdf>).

11.3. Normativa i reglamentació

- [32] RISF 2011: "Reglament de Seguretat per Instal·lacions Frigorífiques i les seves Instruccions Tècniques Complementàries", Reial Decret 138/2011 (BOE. 8 Març 2011)

11.4. Treballs de fi de grau

- [33] Carlos López Cabos "Estudi comparatiu de diverses equacions d'estat cúbiques tipus Van der Waals per a determinar propietats termodinàmiques de fluids refrigerants purs", EPSEVG, PFC (2015)
- [34] Jeppe Mulvad Larsen: "Validation study of real gas models Applied on a wide range of temperatures and pressures", Master thesis, Aalborg University (2010)
https://projekter.aau.dk/projekter/files/19261943/Master_theses_-_final.pdf

- [35] Alejandro González Escofet: "Estudi d'una equació d'estat quíntica per a determinar propietats termodinàmiques de substàncies pures: Aplicació a fluids refrigerants purs", PFC, EPSEVG (2012)

11.5. Apunts docents

- [36] Miquel Masalles, J : "Apunts docents d'Enginyeria Tèrmica i Mecànica de fluids (ETMF)", Curs Acadèmic 2014-15, EPSEVG, UPC (2015)

11.6. Pàgines web (Webgrafia)

- [37] <http://unifrio.com.mx/refrigeracion-industrial-la-importancia-del-frio-en-la-industria/>
Data de consulta: maig del 2018
- [38] <https://www.nist.gov/srd/refprop>
Descripció: Software utilitzat per a generar les dades experimentals de pressió, temperatura, volum específic, entalpia, entropia de la fase vapor, fase líquida i fase gas, així com propietats de saturació (P_s , v_v^s , v_L^s , Δh_v i Δs_v) d'alguns dels fluids <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
REFPROP Version 9.1 (software adquirit pel departament de Mecànica de Fluids, EPSEVG)
- [39] <http://www.nist.gov/srd/nist23.cfm>
Contingut: "NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP 9.1"; National Institute of Standards and Technology (NIST): Gaithersburg, MD (2013).
Data de consulta: setembre del 2017
- [40] <https://www.gas-servei.com/es/fluidos/refrigerantes-hc/r-600a--isobutano->
Contingut: Informació del refrigerant R-600a
Data de consulta: març del 2018
- [41] https://www.gas-servei.com/images/Ficha_tecnica_R600A.pdf
Contingut: Fitxa tècnica del R-600a
Data de consulta: març del 2018
- [42] https://www.gas-servei.com/images/Ficha_seguridad_R600a_2.pdf
Contingut: Fitxa tècnica del R-600a
Data de consulta: març del 2018
- [43] https://www.gas-servei.com/images/Ficha_tecnica_R134A.pdf
Contingut: Fitxa tècnica del R134a
Data de consulta: març del 2018
- [44] <https://hpvchemicals.oecd.org/ui/handler.axd?id=82C68332-5DB3-40A2-996C-530F04579D7A>
Data de consulta : març del 2018
- [45] <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/901a1000/nspn0901.pdf>
Contingut: fitxa de de seguretat
Data de consulta : març del 2018
- [46] https://www.abellolinde.es/es/images/FDS-10021778-01-00-ES_tcm316-89369.pdf
Contingut: fitxa tècnica de l'etile

Data de consulta: març del 2018

- [47] http://www.abellolinde.es/es/products_and_supply/refrigerants/natural_refrigerants/r717_ammونيا/index.html

Contingut: informació del R717

Data de consulta: març del 2018

- [48] <http://www.cloramon.cl/fichas-hojas/agroindustria/ficha-2.pdf>

Data de consulta: març del 2018

- [49] <https://quimica.unam.mx/wp-content/uploads/2016/12/18amoniaco.pdf>

Data de consulta: març del 2018

- [50] <https://www.abellolinde.es/es/legacy/attachment?files=tcm:S316-89373,tcm:316-89373,tcm:16-89373>

Data de consulta: març del 2018

- [51] <https://www.ilerfred.com/dioxido-carbono-refrigerante/>

Data de consulta: març del 2018

- [52] http://www.abellolinde.es/es/products_and_supply/refrigerants/natural_refrigerants/r744_carbon_dioxide/index.html

Data de consulta: març del 2018

- [53] https://www.gea.com/docnav/Product%20Documents/Grasso%20safety%20instructions/O_784013_si_km_r744_esp_3-A4.pdf

Data de consulta: març del 2018

- [54] http://www.r744.com/files/1770_ponencia-danfoss-ciar2015-aplicaciones-co2-refrigeracion-comercial.pdf

Data de consulta: març del 2018

- [55] https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1360512.htm

Data de consulta: març del 2018

- [56] https://www.chemsrc.com/en/cas/353-36-6_172420.html

Data de consulta: març del 2018

- [57] <https://www.chemblink.com/products/353-36-6.htm>

Data de consulta: març del 2018

- [58] <http://www.inventec.dehon.com/documents/pdf/03f006a82967792759dd2b7ff12b8b9c5e656603.pdf>

Data de consulta: març del 2018

- [59] http://www.pangas.ch/internet.lg.lg.ch/it/images/pangas_sdb_r245fa-1-1-1-3-3-pentafluoropropano_i566_115194.pdf?v=6.0

Data de consulta: març del 2018

- [60] <https://docs.lib.purdue.edu/iracc/1189/> *Contingut:*

Data de consulta: març del 2018

- [61] https://industria.airliquide.it/sites/industry_it/files/2016/05/27/_05692183383884304821.pdf

Contingut: Fitxa tècnica

Data de consulta:març del 2018

- [62] http://www.linde-gas.com/en/products_and_supply/refrigerants/hfc_refrigerants/r227ea/index.html Contingut:

Data de consulta:març del 2018

- [63] <http://aquilon.net.ua/production/rubID/126/id/18/lang/en>

Data de consulta:març del 2018

- [64] <http://spanish.highpurity-gases.com/sale-8253449-refrigerant-r116-electronic-gases-hexafluoroethane-cas-2551-62-4.html>

Contingut: Fitxa tècnica

Data de consulta:març del 2018

- [65] <https://www.gas-servei.com/es/componentes/sustitutos-directos-del-r-502/r-23>

Data de consulta:març del 2018

- [66] <http://www.asiquim.com/nwebq/download/HDS/SOLKANE.pdf>

Contingut: Fitxa tècnica

Data de consulta:març del 2018

- [67] <http://www.matheson-trigas.com/pdfs/msds/00226046.pdf>

Contingut: Fitxa tècnica

Data de consulta:març del 2018

- [68] https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_Report.cfm?Lab=NRMRL&dirEntryId=115212

Data de consulta:març del 2018

- [69] <https://www.gildardoyanez.com/refrigerantes/hfo/>

Data de consulta:març del 2018

- [70] <https://www.agasasia.com/products-services/fire-protection-halon/products/hfc-236fa/>

Data de consulta:març del 2018

- [71] <https://www.gas-servei.com/es/componentes/sustitutos-directos-del-r12/r-32>

Contingut: Fitxa seguretat R32

Data de consulta:març del 2018

- [72] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_1_2_2_3-Pentafluoropropane#section=Top

Data de consulta:març del 2018

- [73] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/411078?lang=es®ion=ES>

Data de consulta:març del 2018

- [74] <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/1720a1742/icsc1729.PDF>

Contingut: fitxa seguretat

Data de consulta:març del 2018

- [75] http://www.linde-gas.com/en/products_and_supply/refrigerants/hfc_refrigerants/r245fa/index.html

Contingut: fitxa tècnica

Data de consulta:març del 2018

- [76] https://produkte.airliquide.de/gasekatalog/sdb/059-DE-EN-Fluormethan_R41.pdf

Data de consulta:març del 2018

- [77] http://www.chemicalbook.com/CASEN_420-46-2.htm
Data de consulta: març de 2018
- [78] <http://www.dongyuechem.com/spain/ProductDetail.aspx?ID=196&CategoryID=188>
Data de consulta: març de 2018
- [79] https://www.chemicalbook.com/CASEN_354-33-6.htm
Data de consulta: març de 2018
- [80] https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4223265.htm
Data de consulta: març de 2018
- [81] <https://www.inventec.dehon.com/es/2/16/18/novexpans-hfc-365mfc/91.html>
Data de consulta: març de 2018
- [82] https://www.hudson-tech.com/pdfs/SDS/R236fa/DuPont_R_236fa_5-4-15.pdf
Data de consulta: març de 2018
- [83] http://www.linde-gas.it/it/images/21832%20Tetrafluorometano%20%28R14%29_tcm335-235242.pdf
Data de consulta: març de 2018
- [84] https://www.linde-gas.com/en/products_and_supply/refrigerants/natural_refrigerants/r1150_ethylene/index.html
Data de consulta: març de 2018
- [85] http://www.apollo-scientific.co.uk/downloads/msds/PC6231_msds.pdf
Data de consulta: març de 2018
- [86] <http://www.nationalref.com/pdf/20%20SDSR12324ze.pdf>
Data de consulta: març de 2018
- [87] <http://www.pna.eis.akita-pu.ac.jp/~ozawa/Papers/aitken.pdf>
Data de consulta: març de 2018
- [88] <http://www.emptyloop.com/technotes/A%20tutorial%20on%20the%20Aitken%20convergence%20accelerator.pdf>
Data de consulta: juny de 2018